Etude des transferts de polluants du sol vers l'atmosphère

METAUX LOURDS DANS LA LOIRE – 2012 & 2013

www.air-rhonealpes.fr

Diffusion : Aout 2013

Siège social : 3 allée des Sorbiers – 69500 BRON
Tel : 09 72 26 48 90 - Fax : 09 72 15 65 64
contact@air-rhonealpes.fr

Air Rhône-Alpes est issu du rapprochement de 6 associations agréées pour la surveillance de la qualité de l'Air (Air-APS, AMPASEL, ASCOPARG, ATMO Drôme-Ardèche, COPARLY, SUP'AIR). Cette régionalisation a eu lieu le 1er janvier 2012 et a eu lieu suite aux orientations prise par le Grenelle de l'Environnement et transcrites par Décret Ministériel (2010-1268 du 22 octobre 2010).

CONDITIONS DE DIFFUSION

Air Rhône-Alpes est une association de type *« loi 1901 »* agréée par le Ministère de l'Ecologie, du Développement Durable des Transports et du Logement (*décret 98-361 du 6 mai 1998)* au même titre que l'ensemble des structures chargées de la surveillance de la qualité de l'air, formant le réseau national ATMO.
Ses missions s'exercent dans le cadre de la loi sur l'air du 30 décembre 1996. La structure agit dans l'esprit de la charte de l'environnement de 2004 adossée à la constitution de l'Etat français et de *l'article L.220-1 du Code de l'environnement*. Elle gère un observatoire environnemental relatif à l'air et à la pollution atmosphérique au sens de *l'article L.220-2 du Code de l'Environnement*.

Air Rhône-Alpes communique publiquement sur les informations issues de ses différents travaux et garantit la transparence de l'information sur le résultat de ses travaux.

A ce titre, les rapports d'études sont librement disponibles sur le site www.air-rhonealpes.fr

Les données contenues dans ce document restent la propriété intellectuelle d'Air Rhône-Alpes.
Toute utilisation partielle ou totale de ce document (extrait de texte, graphiques, tableaux, …) doit faire référence à l'observatoire dans les termes suivants : **© Air Rhône-Alpes (2013) Etude des transferts de pollution du sol vers l'atmosphère ».**
Les données ne sont pas rediffusées en cas de modification ultérieure.
Par ailleurs, Air Rhône-Alpes n'est en aucune façon responsable des interprétations et travaux intellectuels, publications diverses résultant de ses travaux et pour lesquels aucun accord préalable n'aurait été donné.

En cas de remarques sur les informations ou leurs conditions d'utilisation, prenez contact avec Air-Rhône-Alpes :
- depuis le formulaire de contact sur le site www.air-rhonealpes.fr
- par mail : contact@air-rhonealpes.fr
- par téléphone : 09 72 26 48 90

Un questionnaire de satisfaction est également disponible en ligne à l'adresse suivante http://www.surveymonkey.com/s/ecrits pour vous permettre de donner votre avis sur l'ensemble des informations mis à votre disposition par l'observatoire Air Rhône-Alpes.

Cette étude a reçu le concours financier de la DREAL

Version éditée le 30 aout 2013

Sommaire

1. Contexte & objectifs 6
2. Les éléments traces métalliques et arsenic 8
2.1. Les éléments traces métalliques 8
2.1.1. Les métaux lourds : définition 8
2.1.2. Risques sanitaires 9
2.1.3. La persistance des métaux lourds 9
2.1.4. Les émissions de métaux lourds 9
2.2. L'arsenic et ses dérivées inorganiques 11
2.2.1. Généralités & principes d'utilisation 11
2.2.2. Les principales sources d'exposition 11
2.2.3. Comportement de l'arsenic dans les sols 12
2.2.4. Comportement de l'arsenic dans l'air 12
2.2.5. Emissions d'arsenic en Rhône-Alpes 13
3. Métaux lourds dans le bassin stéphanois 15
3.1. Arsenic 15
3.1.1. Arsenic en air ambiant entre 2007 et 2011 15
3.1.2. Mesures 2012 & 2013 18
3.2. Les autres métaux lourds 19
3.2.1. Evolution des autres métaux lourds 19
4. Etude des flux surfaciques de métaux lourds 21
4.1. Méthodologie 21
4.1.1. Phases 21
4.1.2. Matériel déployé 21
4.1.3. Sites de mesures, analyse des sols 24
4.1.3.1. Localisation 24
4.1.3.2. Historique des sites et caractéristiques physicochimiques 26
4.2. Emission des ETM à partir des sols de Saint Etienne et Chambéry 29
4.2.1. Campagne estivale (juillet - septembre 2012) 29
4.2.1.1. Emissions liées à l'arsenic 29
4.2.1.2. Emissions liées aux 12 principaux ETM 31
4.2.1.3. Emissions liées aux alcalins, alcalinoterreux et autres ETM 33
4.2.2. Campagne hivernale (janvier - février 2013) 36
4.2.2.1. Emissions liées à l'arsenic 36
4.2.2.2. Emissions liées aux 12 principaux ETM 38
4.2.2.3. Emissions liées aux alcalins, alcalinoterreux et autres ETM 40
5. Synthèse des émissions en Arsenic à partir des sols 44
5.1. En microcosme de laboratoire 44
5.2. Emissions d'Arsenic sur le site de Saint Etienne 44
5.3. Emissions d'Arsenic sur le site de Chambéry 45
6. Conclusions 47
6.1. Informations majeures 47
6.2. Fonctionnement été-hiver des sols vis à vis de l'émission des métaux dans l'atmosphère 47
6.3. Aspect réglementaire 48
6.4. Enseignement technique 50
6.5. Perspectives 50

Résumé

L'arsenic et trois autres métaux lourds (cadmium, nickel et plomb) sont réglementés en air ambiant depuis la mise en application de la directive européenne 2004/107/CE du Conseil du 15 décembre 2004 qui a fixé pour ces quatre métaux des valeurs limites.

En Rhône-Alpes, l'application de cette directive s'est accompagnée de la mise en place d'une surveillance continue de ces métaux dans l'air ambiant sur plusieurs sites de la région. En 2006 et 2007, les niveaux mesurés sur la station de référence urbaine de Saint Etienne ont présenté un dépassement de la valeur limite concernant l'arsenic (niveaux supérieurs à 5 $ng.m^{-3}$ en moyenne annuelle). Il s'agit du seul dépassement concernant l'arsenic mesuré jusqu'à ce jour en Rhône-Alpes. A partir de 2008, une baisse des niveaux a été observée et il n'y a pas eu sur ce site de nouveaux dépassements de cette valeur limite. Toutefois, les niveaux d'arsenic mesurés dans l'agglomération stéphanoise restent encore supérieurs à ceux mesurés ailleurs dans la région.

Air Rhône Alpes a souhaité identifier l'origine de ces dépassements et a proposé à la DREAL de mener une étude permettant d'établir s'il existe un lien entre l'arsenic présent dans les sols et celui présent dans l'atmosphère. En effet, certaines zones du territoire national présentent des concentrations en arsenic dans les sols naturellement importantes ; et c'est le cas dans la Loire. Il est donc possible qu'il y ait des transferts d'arsenic entre le sol et l'atmosphère par volatilisation ou remise en suspension. Et ces transferts pourraient expliquer une partie des niveaux observés en air ambiant à Saint Etienne.
De plus, ces transferts de pollution entre le sol et l'atmosphère ne sont pas encore pris en compte dans les outils d'interprétation des mesures dont disposent Air Rhône Alpes et notamment le cadastre des émissions (inventaire spatialisé des émissions). Il est donc nécessaire d'évaluer ces transferts et d'identifier le rôle du sol pour établir s'il se comporte effectivement comme une source d'arsenic avant de l'intégrer dans le cadastre des émissions au même titre que d'autres sources déjà bien documentées comme les sources anthropiques (industries, secteur résidentiel, transport routier, etc.).

Afin de mener cette étude, Air Rhône-Alpes s'est rapproché du Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement de l'Université de Savoie (LCME), à Chambéry. En effet, ce laboratoire s'est spécialisé notamment dans les transferts de polluants entre les différents compartiments de l'environnement et a élaboré un dispositif de mesures permettant d'évaluer spécifiquement les transferts entre le sol et l'atmosphère.
L'objectif de cette étude réalisée conjointement entre Air Rhône Alpes et le LCME au cours de l'été 2012 et de l'hiver 2012-2013 est donc d'évaluer les flux de métaux lourds, dont l'arsenic, entre le sol et l'atmosphère sur un site expérimental de Saint Etienne et sur un site de référence de Chambéry. Ces résultats de flux sont associés à des mesures en air ambiant afin de voir s'il est possible d'établir un lien entre les concentrations d'arsenic dans les sols, les flux de transfert et les concentrations en air ambiant. Cette étude constitue une première étape préalable à l'intégration du sol comme source de polluants dans le cadastre des émissions.

Les résultats des mesures ont mis en évidence des transferts de métaux lourds entre le sol et l'atmosphère. Ces transferts sont bien connus de façon théorique et à grande échelle dans le cadre des cycles géochimiques des métaux. Mais cette étude a vraiment permis de mettre en évidence à petite échelle des transferts qui s'effectuent soit par remise en suspension (émission de métaux par l'érosion éolienne des sols) soit par volatilisation (émission de métaux sous forme gazeuse). Toutefois, la dynamique

régissant ces transferts reste complexe et les niveaux observés en air ambiant ne peuvent pas s'expliquer uniquement par la quantité de polluants présents initialement dans les sols mais par une association complexes de plusieurs paramètres. Parmi ces paramètres, cette étude a notamment montré que l'humidité des sols pourrait être un des paramètres régissant les transferts d'arsenic entre le sol et l'atmosphère. Néanmoins, d'autres paramètres comme la texture des sols, la spéciation de l'arsenic présents initialement dans les sols, les conditions de pH et d'oxydo-réduction etc. restent encore à investiguer.

Cette étude n'a pas permis d'établir des coefficients d'émission directement intégrable dans le cadastre des émissions. Néanmoins, elle reste une première étape nécessaire dans un long processus visant à intégrer les sols comme source de pollution dans les outils d'interprétation et d'aide à la décision dans le domaine de la qualité de l'air.

1. Contexte & objectifs

Les polluants présents dans l'atmosphère sont nombreux et de natures très diverses. Au-delà des polluants réglementés et bien connus du grand public (ozone, dioxyde d'azote, dioxyde de soufre et particules), les métaux lourds constituent une famille de polluants qui concernent tous les compartiments de l'environnement dont l'atmosphère.
L'arsenic, au même titre que trois autres métaux (cadmium, nickel et plomb), est réglementé en air ambiant. En 2006 et 2007, des dépassements de la valeur limite concernant ce polluant ont été mesurés dans l'agglomération stéphanoise. A Saint Etienne et plus généralement dans le département de la Loire, l'arsenic fait l'objet d'une attention toute particulière du fait de sa présence ponctuellement en grande quantité dans les sols.

Afin d'établir l'origine des polluants présents dans l'atmosphère, Air Rhône Alpes dispose d'un cadastre régional des émissions de polluants. Ce cadastre est bien documenté pour les sources anthropiques (→) et une partie des sources naturelles. Toutefois, ce cadastre ne prend pas en compte la contribution du sol dans les émissions de polluants vers l'atmosphère. En effet, la participation du sol est bien connue dans le cycle des substances entre les différents de l'environnement (Figure 1).

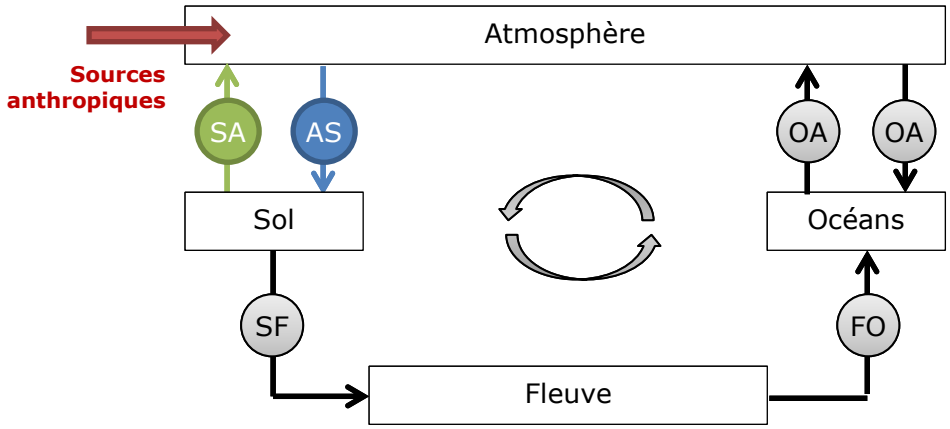


FIGURE 1 MODELE SIMPLE DU CYCLE DES SUBSTANCES DANS L'ENVIRONNEMENT – LES RECTANGLES CORRESPONDENT A DES RESERVOIRS ET LES CERCLES CORRESPONDENT A DES TRANSFERTS ENTRE LES DIFFERENTS RESERVOIRS (A : ATMOSPHERE, S : SOL, O : OCEAN, F : FLEUVE)

Le sol peut être considéré comme un système en contact avec d'autres compartiments de l'environnement dont les eaux de surface et souterraines mais aussi l'atmosphère.
A l'interface du sol et de l'atmosphère se produisent des transferts qui selon l'orientation des flux vont faire que le sol peut se comporter comme un émetteur (source primaire) ou un récepteur (source secondaire ou puits) (Figure 2).

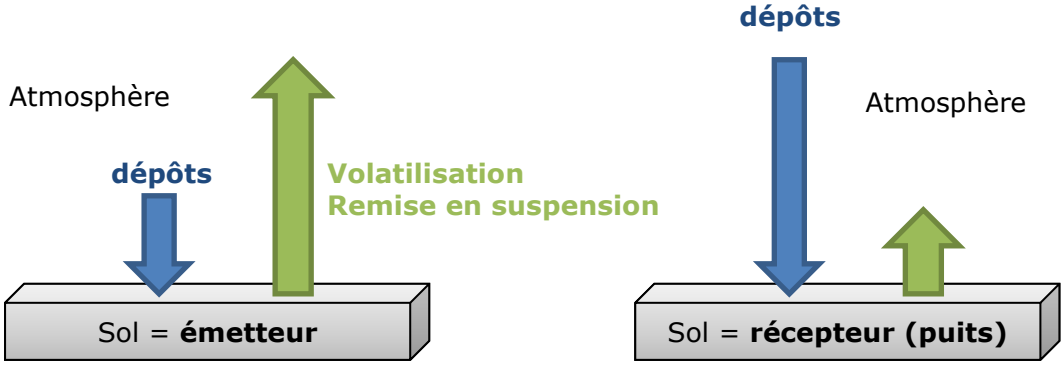


FIGURE 2 FONCTIONNEMENT DU SOL EN FONCTION DES APPORTS PAR RETOMBEES ET DES PERTE PAR VOLATILISATION ET REMISE EN SUSPENSION

L'objectif de cette étude est de réaliser expérimentalement un bilan des flux d'arsenic sur un site possédant une concentration importante de ce constituant dans le sol. La réalisation de ce bilan permettra de déterminer, pour ce site, le rôle du sol (émetteur ou récepteur) dans les transferts d'arsenic. Si le sol se comporte comme un émetteur d'arsenic (volatilisation + remise en suspension > dépôt), il sera alors intéressant de l'intégrer au cadastre des émissions.

2. Les éléments traces métalliques et arsenic

2.1. Les éléments traces métalliques

2.1.1. Les métaux lourds : définition

La notion d'éléments traces métalliques tend à remplacer celle de « métaux lourds » plus restrictive et sans réel fondement scientifique. Cette notion d'élément traces métalliques concerne un large ensemble d'éléments qui se distinguent par leur densité et leur toxicité. Au sein de la classification périodique des éléments chimiques, les éléments traces métalliques peuvent être divisés en d'autres sous catégories appelées séries chimiques aux propriétés communes (les métaux alcalins, les alcalino-terreux, etc.)(Figure 3). L'étude des transferts des métaux alcalins et des alcalinoterreux qui sont très hydrosolubles permettra d'établir un lien entre les transferts de ces métaux et le cycle de l'eau entre le sol et l'atmosphère.

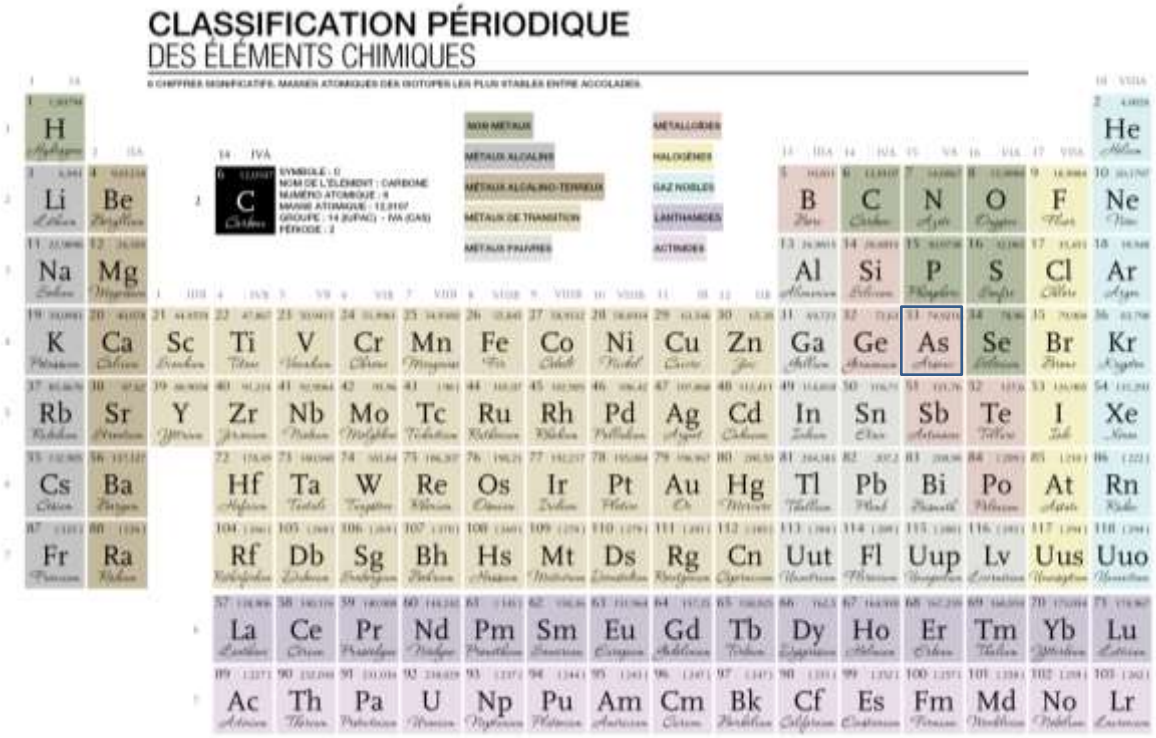


FIGURE 3 TABLEAU PERIODIQUE DES ELEMENTS – LES SERIES CHIMIQUES APPARAISSENT AVEC DES COULEURS DIFFERENTES

Les éléments traces métalliques se trouvent, comme leur nom l'indique, à l'état de trace dans tous les compartiments de l'environnement (air, eau et les sols). Comme le pétrole, le charbon et le bois contiennent pratiquement tous les éléments chimiques dont les éléments traces métalliques, leur combustion émet dans l'air ces éléments sous forme adsorbée sur les aérosols. Ils peuvent ensuite atteindre le sol sous forme adsorbée dans les retombées sèches des particules ou absorbée dans les eaux de précipitations (retombées humides).

Les émissions d'éléments traces métalliques peuvent être d'origine naturelle ou anthropogénique.
Pour les éléments d'origine **anthropogénique**, ceux-ci proviennent selon l'élément considéré du transport routier ou du secteur de l'industrie manufacturière. Ils sont émis lors de la combustion du charbon et du pétrole, de l'incinération des ordures ménagères et de certains procédés industriels. Le vanadium, le plomb, le mercure, le cadmium,

l'arsenic, le cuivre, le nickel, le sélénium et le zinc sont les principaux métaux lourds émis dans l'atmosphère par les activités humaines.
Ainsi pour le plomb, les émissions anthropogéniques sont environ 350 fois plus importantes que les émissions naturelles. Toutefois, la généralisation de l'essence sans plomb a considérablement fait diminuer les concentrations de ce polluant dans l'air.
Dans l'atmosphère, les métaux lourds émis par l'activité anthropogénique se retrouvent généralement adsorbés à la surface des particules (sauf pour le mercure qui est essentiellement gazeux).
Les émissions **naturelles** font partie des cycles de ces substances dans l'environnement.

2.1.2. Risques sanitaires

Tous les éléments traces métalliques ne sont pas considérés comme dangereux pour l'homme et l'environnement.
Ces éléments peuvent être inhalés directement par l'homme, ou bien contaminer les sols et les eaux avant d'entrer dans la chaîne alimentaire et ainsi être ingérés par l'homme. Certains présentent la faculté de s'accumuler dans les organismes vivants et ont des effets toxiques à court terme et long terme.
L'impact toxicologique des métaux lourds dépend de leur forme chimique (spéciation), de leur concentration, du contexte environnemental, de leur biodisponibilité et de la possibilité de passage dans la chaîne du vivant (le réseau trophique).
Chez l'homme, ils peuvent affecter le système nerveux, les fonctions rénales, hépatiques, ou autres. Certains métaux comme le cadmium sont cancérigènes. En effet, l'exposition professionnelle au cadmium peut être considérée comme responsable d'une augmentation significative du cancer du poumon.

2.1.3. La persistance des métaux lourds

Contrairement aux polluants organiques, les métaux lourds ne peuvent être dégradés biologiquement ou chimiquement. Ils peuvent être transportés dans l'air et dans l'eau sur de grandes distances sans subir de transformation. Dans l'environnement, un composé métallique peut être transformé en un autre composé dans lequel le métal subsistera. Par exemple, le mercure, présent dans les sédiments sous forme de sulfure (HgS) ou métallique (Hg) peu soluble peut être transformé naturellement en forme gazeuse et toxique (méthylation du mercure) ou en forme hydrophile (CH_3Hg^+).
Certains compartiments de l'environnement (sols argileux, composés humiques) ont la faculté d'accumuler les métaux lourds. Une fois ces derniers accumulés dans les sols et les sédiments des cours d'eau, ils peuvent être transformés, à l'instar du mercure, et atteindre la chaîne alimentaire par le biais des plantes ou des poissons.

2.1.4. Les émissions de métaux lourds

Air Rhône-Alpes dispose d'un cadastre régional des émissions de quinze éléments traces métalliques. Ce cadastre permet de suivre les émissions anthropiques de ces éléments entre 2000 et 2010 (Figure 4). Pour ces quinze éléments, les émissions régionales totales (somme des quinze éléments) ont peu évolué entre 2000 et 2010 ; elles sont restées comprises entre 200 et 250 tonnes par an. Les éléments les plus abondants dans les émissions sont le vanadium, le zinc et le cuivre ; ces trois éléments représentaient en 2010 84% des émissions anthropiques d'éléments traces métalliques.

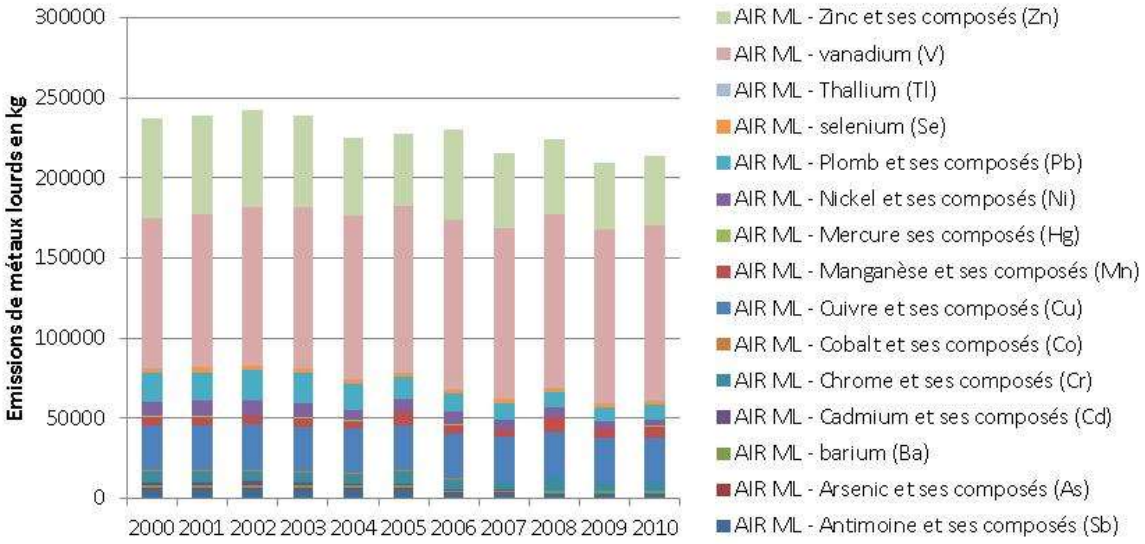


FIGURE 4 EMISSIONS REGIONALES DE QUINZE METAUX LOURDS ENTRE 2000 ET 2010

Le transport routier est un émetteur important d'éléments traces métalliques ; ces émissions ont augmenté entre 2000 et 2010 en lien avec l'augmentation du trafic automobile (Figure 5). Les émissions de ce secteur concernent essentiellement le vanadium et le zinc.

Le secteur de l'industrie manufacturière est le deuxième secteur le plus important en termes d'émissions d'éléments traces métalliques. Ses émissions ont été en baisse entre 2000 et 2010 du fait notamment de la mise en place de nouvelles réglementations concernant les émissions du secteur industriel. Par rapport au trafic automobile, les émissions de métaux lourds du secteur industriel sont plus diversifiées : le zinc est le principal métal émis.

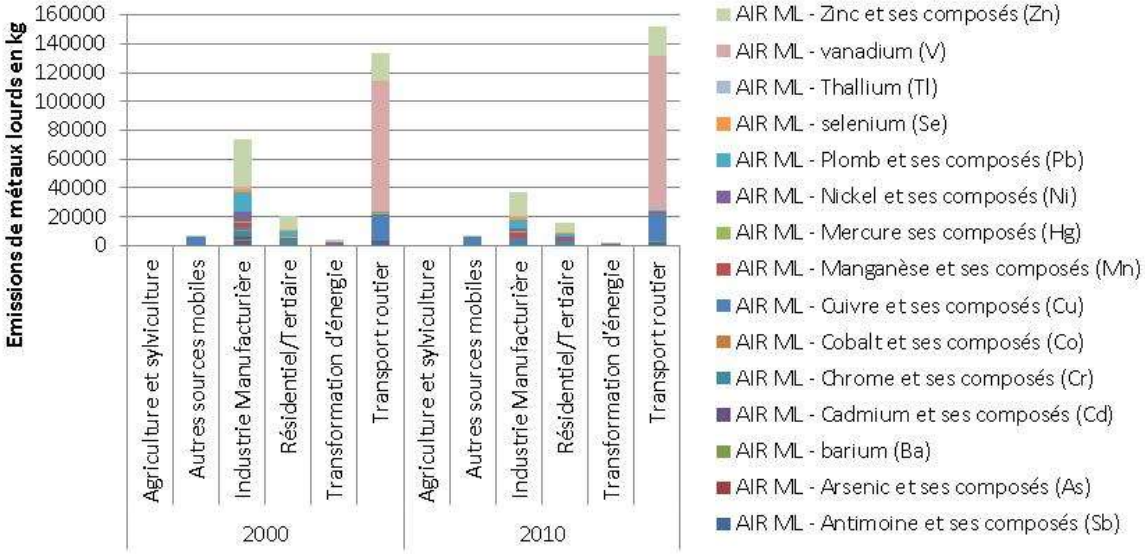


FIGURE 5 EMISSIONS REGIONALES PAR SECTEUR D'ACTIVITE EN 2000 ET 2010

Les éléments traces métalliques sont aussi émis par des sources naturelles :

- ✓ L'érosion éolienne compte pour au moins 50% des émissions naturelles de chrome, manganèse et vanadium et 20 à 30% des émissions de cuivre, nickel, plomb, antimoine et zinc. Ainsi le désert du Sahara est à l'origine de la moitié des particules naturelles présentes dans l'atmosphère (Junge, 1979).

- ✓ L'activité volcanique qui produit entre 40 et 50% des émissions naturelles de cadmium et de mercure et 20 à 30% des émissions d'arsenic, chrome, cuivre, nickel, plomb et antimoine
- ✓ Les embruns marins avec la mise en suspension d'aérosols marins et les échanges gazeux entre l'océan et l'atmosphère qui sont à l'origine de 10% des apports atmosphériques de cadmium, cuivre , nickel, plomb et zinc.
- ✓ Les feux de biomasse qui sont dans certaines régions les sources majoritaires d'émission d'éléments traces métalliques.

2.2. L'arsenic et ses dérivées inorganiques

2.2.1. Généralités & principes d'utilisation

L'arsenic est présent dans la nature, en particulier dans les roches.
L'arsenic et ses composés minéraux ont de très nombreuses applications industrielles ou agricoles (pesticides arséniés). La majeure partie de l'arsenic atmosphérique d'origine anthropique provient des fumées émanant des industries de production d'anhydride arsénieux (aussi appelé trioxyde d'arsenic As_2O_3 utilisé dans l'industrie pour blanchir le verre) et de la combustion de produits fossiles (charbons, pétroles, huiles, minerais de plomb, zinc, cuivre et or) pouvant contenir un pourcentage important d'arsenic.
Des sources naturelles d'émission d'arsenic existent telles que l'activité volcanique et les feux de forêts.
La bioaccumulation de l'arsenic varie en fonction des niveaux trophiques : elle est particulièrement importante chez les organismes marins. De par sa nature, il est persistant dans l'environnement.
Les composés de l'arsenic sont généralement classés R23/25 et N, R50/53 et font l'objet d'une classification harmonisée européenne (1272/2008/CE).

2.2.2. Les principales sources d'exposition

L'arsenic est présent dans la nature, en particulier dans les roches. En effet, elles renferment, sous forme de minerais, plus de 99 % de l'arsenic présent dans la croûte terrestre: principalement FeSAs (arsénopyrite ou mispickel), secondairement les sulfures As_4S_4 (réalgar) et As_4S_6 (orpiment).
Dans la partie superficielle de l'écorce terrestre, la concentration moyenne en arsenic est évaluée à 2 mg/kg. Localement, la concentration naturelle peut atteindre 100 mg/kg voire 200 mg/kg dans des dépôts calcaires ou phosphatés et dans des schistes. C'est le cas notamment dans la Loire où l'arsenic est présent en concentrations importantes et bien corrélés avec le tungstène et plus particulièrement dans les zones des granites de Noirétable ou Chazelles. En France, d'autres zones en Corse, en Ardèche ou encore dans le Limousin présentent aussi un fond géochimique naturellement riche en arsenic (ADEME & BRGM, 2004).

L'érosion des roches, le lessivage des sols, les réactions d'oxydo-réduction et les précipitations entraînent une redistribution de l'arsenic vers les compartiments aquatiques et atmosphériques.

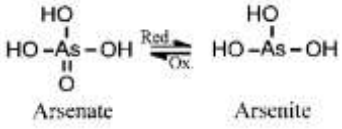
Milieu	Concentration
Air	< 4 $ng.m^{-3}$
Eau de surface : ✓ **Eau douce** ✓ **Mers**	 < 10 $\mu g.L^{-1}$ < 3 $\mu g.L^{-1}$
Sols	Entre 1 et 40 $mg.kg^{-1}$ (moyenne : 5 $mg.kg^{-1}$)
Sédiments	< 15 $mg.kg^{-1}$

TABLEAU 1 CONCENTRATIONS UBIQUITAIRES EN ARSENIC (INERIS, 2010)

2.2.3. Comportement de l'arsenic dans les sols

Dans les sols, plusieurs paramètres dont la température, le pH, l'activité microbiologique peuvent augmenter la mobilité de l'arsenic et provoquer son transfert vers d'autres compartiments de l'environnement comme les eaux souterraines ou l'atmosphère par volatilisation ou remise en suspension.

La mobilité de l'arsenic dans les sols est assez limitée (adsorption sur l'argile, les hydroxydes et la matière organique) (Adriano, 1986 ; Kabata-Pendias et Pendias, 1992). Néanmoins, As III est reconnu comme étant plus mobile que As V (Molénat, Holeman, & Pinel, 2000).
Dans les sols, selon le niveau du potentiel d'oxydoréduction et du pH, l'arsenic sera préférentiellement au degré d'oxydation III (arsénite $As(OH)_3$) ou V (arséniate H_3AsO_4). Ces deux formes majeures sont en équilibre d'oxydoréduction selon l'équation suivante :



L'activité microbiologique pouvant conduire à une méthylation ou déméthylation des composés de l'arsenic ou même à des réactions d'oxydoréduction dans certains cas. La présence de minéraux d'argile, d'oxyde de fer et d'aluminium et la matière organique du sol peuvent également influencer la solubilité des composés et le niveau d'oxydoréduction () (Alloway, 1995)
Dans les sols, l'arsenic existe principalement sous forme oxydée : arséniate $AsO4^{3-}$ ou arsénite $AsO3^{3-}$. La forme arséniate (degré d'oxydoréduction V) est majoritaire dans des conditions d'aération normale (Alloway, 1995). Quand les conditions du sol deviennent réductrices (sol inondé), l'arséniate peut être transformé en arsénite (degré d'oxydoréduction III). En situation d'anoxie maximale, la réduction peut aller jusqu'à la formation d'arsine (AsH_3) qui est volatil.
Principalement en conditions réductrices, des bactéries méthanogènes peuvent conduire à la formation de composés organo-arséniés. Ces bactéries peuvent aussi conduire à la formation de composés méthylés (MMA, DMA, TMAO et TMA : triméthylarsine ($(CH_3)_3As$)) qui ont été détectés dans les sols. Ces composés peuvent également provenir de l'utilisation de pesticides et fertilisants. Dans les sols oxydants, As V est retenu par sorption ou précipitation avec l'argile, l'humus, les hydroxydes de fer, de manganèse et d'aluminium. Dans les zones réductrices, As III peut être précipité, par exemple, sous forme de As_2S_3, en présence de sulfures.

2.2.4. Comportement de l'arsenic dans l'air

Certains des composés de l'arsenic sont volatils (arsines AsH_3, composés organiques de l'arsenic). Bien que fréquemment suspectées, les pertes d'arsenic (sous forme d'arsine, de composés organométalliques ou d'arsenic élémentaire) par volatilisation depuis le sol n'ont pas vraiment été démontrées, contrairement au cas des sédiments aquatiques (Juste et al., 1995). Sur des sols particulièrement humides, certaines études suggèrent la présence d'arsines volatiles (Alloway, 1995). Une perte d'arsenic des sédiments par volatilisation microbiologique est également possible, mais son occurrence dans l'environnement naturel ne semble pas confirmée (Molénat, Holeman, & Pinel, 2000).

Suite aux processus d'oxydoréduction engendrés dans les sols par les microorganismes, on retrouve des arsines méthylées ou non, qui sont des composés très volatils. Dans l'atmosphère, l'arsenic va subir d'autres transformations et peut donc être présent sous plusieurs formes. Ainsi, les arsines AsH_3 peuvent se réoxyder en acide DMAA puis en arséniate avant d'être redéposées sur les sols par l'intermédiaire des retombées sèches et humides. Il est présent sous forme d'arsenic trioxyde et d'arsines (formes organiques

volatiles). L'arsenic trivalent et les arsines méthylées peuvent subir, dans l'atmosphère, une oxydation vers l'état V. La photolyse n'est pas un processus important pour les composés de l'arsenic (ATSDR, 1993).

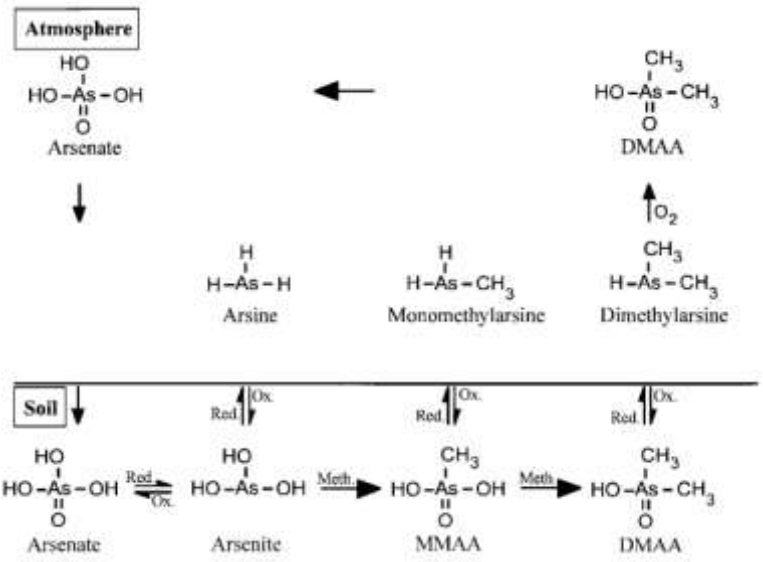


FIGURE 6 SPECIATION DE L'ARSENIC RENCONTRE DANS LES SOLS ET L'ATMOSPHERE

2.2.5. Emissions d'arsenic en Rhône-Alpes

En Rhône Alpes, le secteur de **l'industrie manufacturière** a réduit ses émissions d'arsenic mais il reste le principal émetteur d'arsenic devant le secteur **résidentiel/tertiaire** (Figure 7).

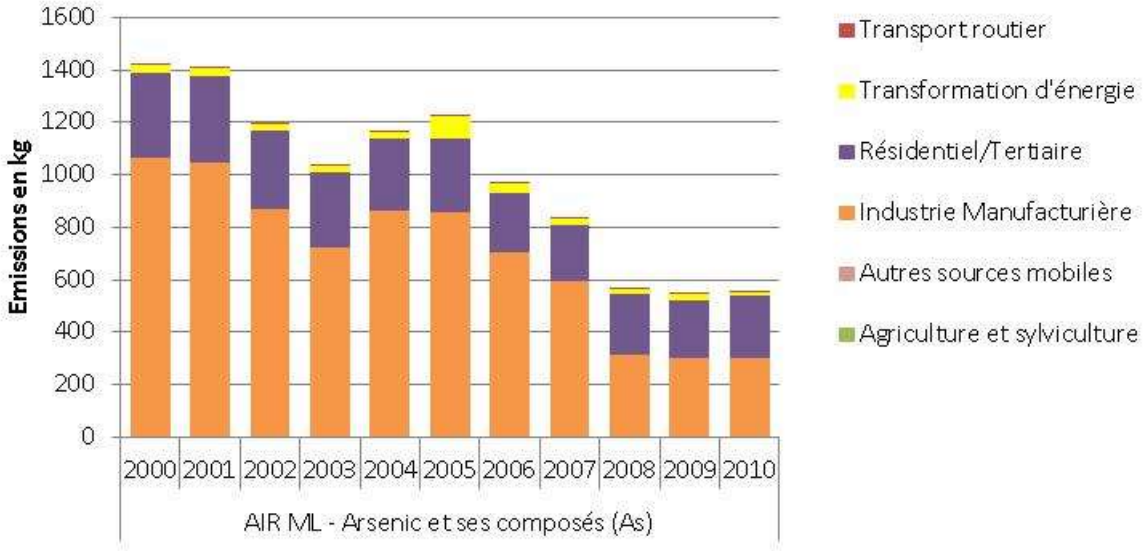


FIGURE 7 EMISSIONS D'ARSENIC (EN KG) EN RHONE ALPES ENTRE 2000 ET 2010 PAR SECTEUR D'ACTIVITE

Dans le secteur de l'industrie manufacturière, le sous secteur de l'industrie du verre a été entre 2000 et 2007 un émetteur important d'arsenic (Figure 8).

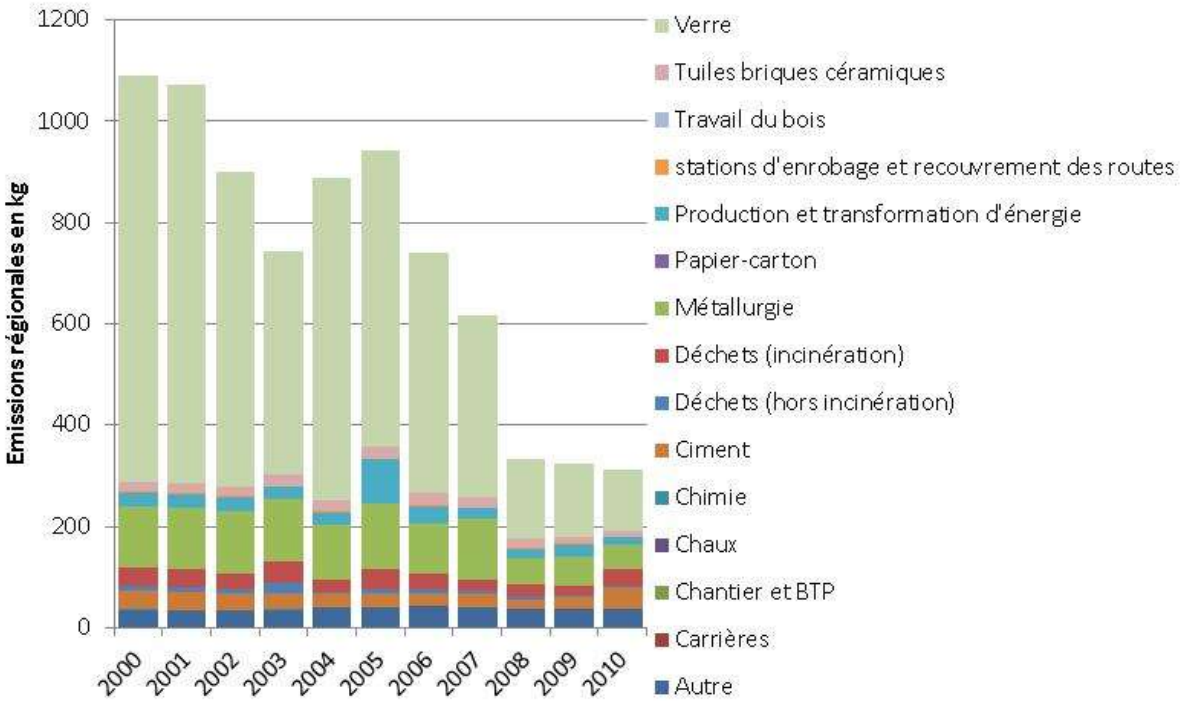


FIGURE 8 EMISSIONS EN ARSENIC (EN KG) DU SECTEUR DE L'INDUSTRIE MANUFACTURIERE EN RHONE ALPES ENTRE 2000 ET 2010

Dans l'agglomération de Saint Etienne, le secteur de l'industrie manufacturière a été un émetteur important d'arsenic. Les émissions de ce secteur ont nettement diminué à partir de 2005 au point de devenir le deuxième secteur en 2010 derrière le secteur résidentiel tertiaire (Figure 9).

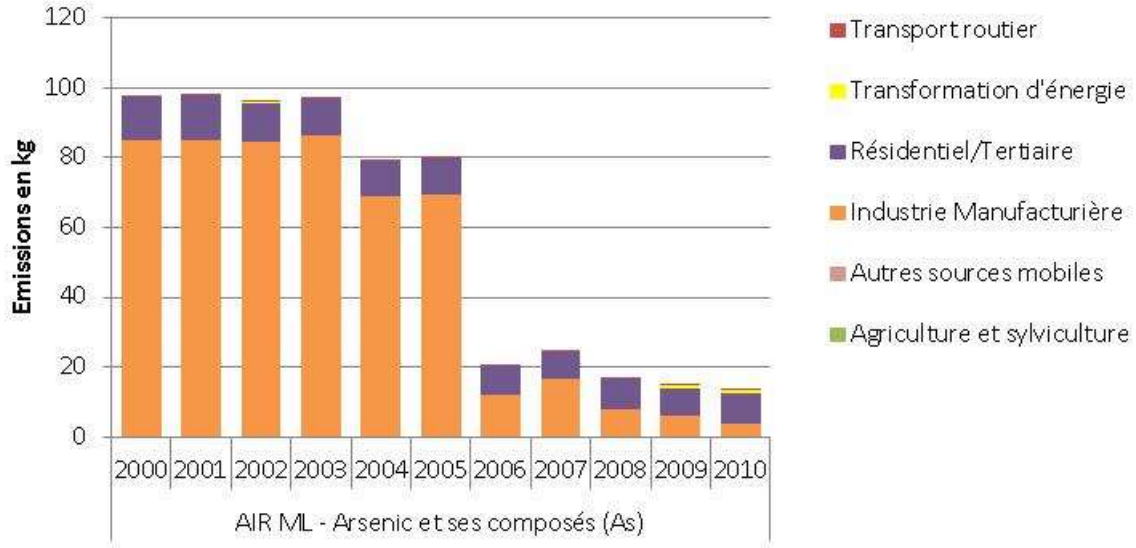


FIGURE 9 EMISSIONS D'ARSENIC (EN KG) DANS L'AGGLOMERATION DE SAINT ETIENNE ENTRE 2000 ET 2010

Le cadastre des émissions dont dispose Air Rhône Alpes ne permet pas actuellement d'expliquer les dépassements des valeurs réglementaires concernant l'arsenic à Saint Etienne en 2006 et 2007. En effet, ce cadastre montre qu'après 2007, les émissions ont peu évolué alors que les niveaux observés en air ambiant ont nettement diminué (pas de dépassement à partir de 2008). Cette variation des concentrations observées en air ambiant pourrait donc s'expliquer par une source qui ne serait pas prise en compte dans le cadastre. A partir de constat, Air Rhône Alpes a souhaité exploré d'autres hypothèses concernant l'arsenic dont les transferts entre le sol et l'atmosphère.

3. Métaux lourds dans le bassin stéphanois

3.1. Arsenic

3.1.1. Arsenic en air ambiant entre 2007 et 2011

En 2007, des niveaux importants en arsenic ont été mesurés sur la station urbaine de Saint Etienne Sud. En effet, les niveaux hebdomadaires en arsenic à Saint Etienne ont à plusieurs reprises dépassé la valeur 10 ng.m^{-3} alors que sur les autres sites urbains de la région, ils n'ont pas dépassé la valeur 3 ng.m^{-3} au cours de la même année (Figure 10).

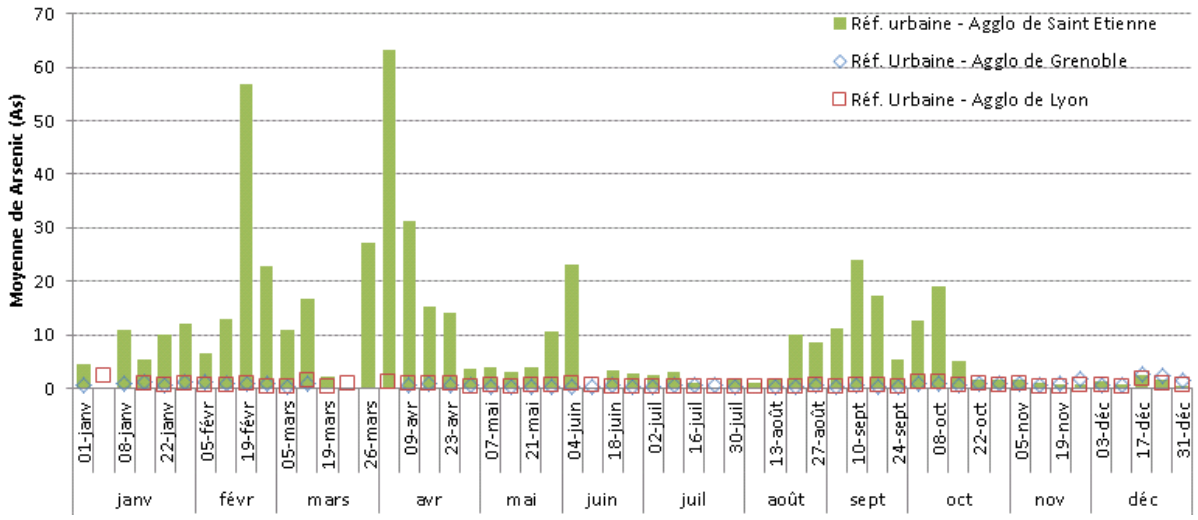


FIGURE 10 CONCENTRATIONS HEBDOMADAIRES EN ARSENIC EN NG.M^{-3} MESURES EN AIR AMBIANT A SAINT ETIENNE, GRENOBLE ET LYON EN 2007

Ces niveaux ont été à l'origine d'un dépassement de la valeur réglementaire concernant ce polluant qui est fixée à 5 ng.m^{-3} en moyenne annuelle (concentration moyenne annuelle ~10,1 ng.m^{-3}).

Après 2007, les niveaux moyens annuels en arsenic ont été conformes à la réglementation mais ils restaient encore supérieurs à ceux mesurés sur d'autres sites urbains de la région (Figure 11 Concentrations moyennes annuelles et maximales mesurées entre 2007 et 2012 sur les sites urbains de référence de Lyon et de Saint Etienne). Il est intéressant de noter la diminution des niveaux d'arsenic en 2008, année au cours de laquelle les niveaux moyens annuels les plus faibles ont été mesurés à Saint Etienne (1 ng.m^{-3}). Après 2008, les niveaux moyens mesurés à Saint Etienne sont repartis à la hausse jusqu'en 2012 sans toutefois atteindre les niveaux observés en 2007 (de 1 ng.m^{-3} en 2008 à 1,9 ng.m^{-3} en 2012).

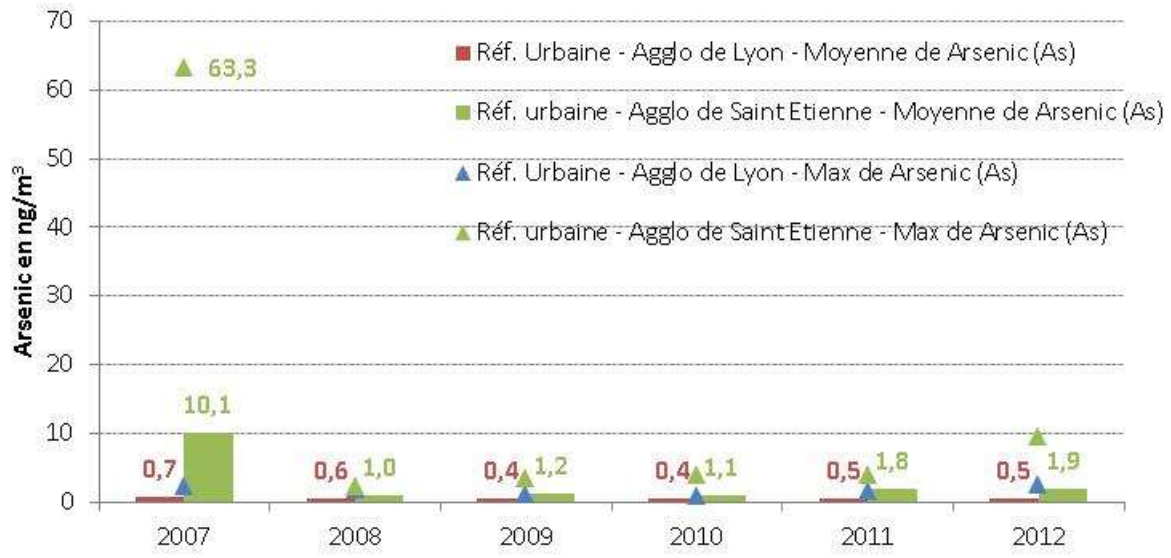


FIGURE 11 CONCENTRATIONS MOYENNES ANNUELLES ET MAXIMALES MESUREES ENTRE 2007 ET 2012 SUR LES SITES URBAINS DE REFERENCE DE LYON ET DE SAINT ETIENNE

Concernant les trois autres métaux lourds réglementés en air ambiant, les niveaux mesurés à Saint Etienne ont été conformes aux valeurs réglementaires (Tableau 2).

Valeurs réglementaires	6	5	20	250
	Arsenic (As)	Cadmium (Cd)	Nickel (Ni)	Plomb (Pb)
2007	3,84	0,36	2,84	11,87
Réf. Urbaine - Agglo de Grenoble	0,72	0,35	3,44	13,33
Réf. Urbaine - Agglo de Lyon	0,65	0,48	3,13	9,91
Réf. urbaine - Agglo de Saint Etienne	10,10	0,25	1,97	12,47
2008	0,79	0,21	2,39	9,14
Réf. Urbaine - Agglo de Grenoble	0,80	0,27	2,82	11,07
Réf. Urbaine - Agglo de Lyon	0,56	0,19	2,63	7,85
Réf. urbaine - Agglo de Saint Etienne	1,01	0,18	1,76	8,61
2009	0,70	0,16	1,82	6,56
Réf. Urbaine - Agglo de Grenoble	0,50	0,18	1,77	7,19
Réf. Urbaine - Agglo de Lyon	0,44	0,17	2,33	6,56
Réf. urbaine - Agglo de Saint Etienne	1,16	0,14	1,39	5,92
2010	0,67	0,16	2,48	7,23
Réf. Urbaine - Agglo de Grenoble	0,51	0,16	2,82	9,15
Réf. Urbaine - Agglo de Lyon	0,42	0,15	2,65	6,40
Réf. urbaine - Agglo de Saint Etienne	1,09	0,16	1,96	6,09
2011	0,98	0,16	3,68	7,49
Réf. Urbaine - Agglo de Grenoble	0,70	0,15	4,09	9,16
Réf. Urbaine - Agglo de Lyon	0,47	0,15	4,03	6,59
Réf. urbaine - Agglo de Saint Etienne	1,82	0,18	2,87	6,65
2012	1,18	0,15	4,93	7,82
Réf. Urbaine - Agglo de Grenoble	1,12	0,15	4,97	8,36
Réf. Urbaine - Agglo de Lyon	0,52	0,15	5,04	8,59
Réf. urbaine - Agglo de Saint Etienne	1,90	0,15	4,76	6,51
Total général	**1,38**	**0,20**	**3,06**	**8,35**

TABLEAU 2 MOYENNES ANNUELLES EN ARSENIC, CADMIUM, NICKEL, PLOMB ET COMPARAISON A LA VALEUR REGLEMENTAIRE

L'arsenic étant mesuré en air ambiant sur la phase particulaire inférieure à 10 microns, il est intéressant de vérifier dans un premier temps s'il existe une corrélation entre les niveaux de poussières (PM10 en fraction non volatile[1]) et l'arsenic. En effet, les dépassements observés en 2007 auraient pu être la conséquence d'une augmentation des concentrations de particules inférieures à 10 microns. Ce phénomène peut s'observer pour d'autres polluants particulaires dont l'augmentation en air ambiant peut être liée à l'augmentation des concentrations de particules.

En 2007, les niveaux d'arsenic ont été importants à plusieurs occasions (supérieurs à 50 ng/m^3 fin février, début avril et dans une moindre mesure en juin, septembre et octobre)(Figure 12). Toutefois, les niveaux de particules (PM10) associés à ces valeurs élevées d'arsenic n'ont pas forcément été importants.

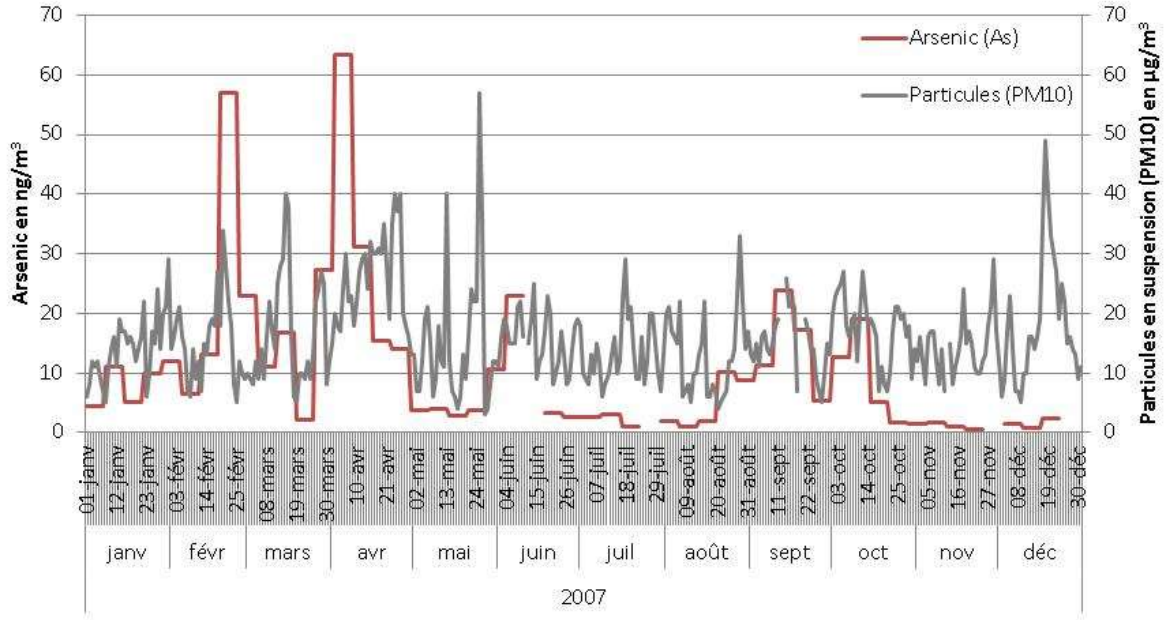


FIGURE 12 CONCENTRATIONS EN ARSENIC ET EN POUSSIERES INFERIEURES A 10 MICRONS (PART NON VOLATILE) SUR LE SITE DE SAINT ETIENNE SUD EN 2007

De plus, il est intéressant de noter qu'à partir de 2007, les niveaux de particules non volatiles ont peu évolué à Saint Etienne alors que les niveaux d'arsenic ont nettement diminué et n'ont plus présenté de niveaux élevés et de dépassement de la valeur réglementaire annuelle (Figure 13).

1 Depuis 2007, la mesure des particules PM10 en Rhône-Alpes intègre une fraction volatile dans le calcul des concentrations des particules. La concentration en particule est donc la somme d'une fraction non volatile et d'une fraction volatile qui est mesurée depuis 2007. Cette intégration conduit donc à une augmentation des concentrations de particules par rapport à celles mesurées avant 2007.

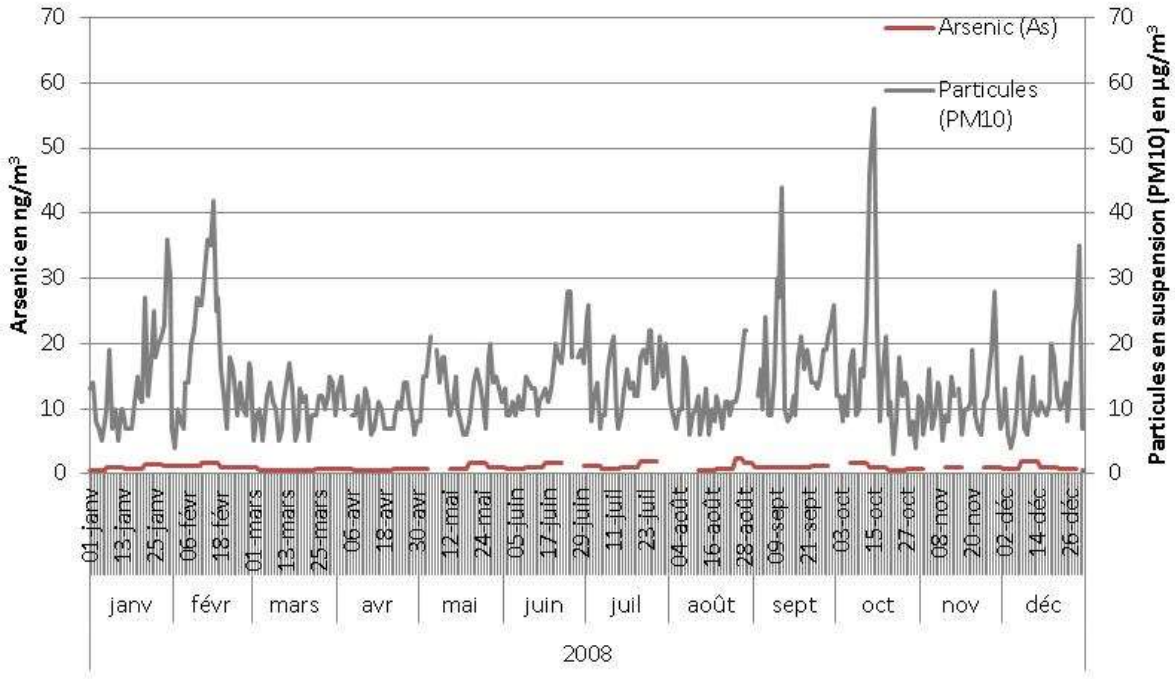


FIGURE 13 CONCENTRATIONS EN ARSENIC ET EN POUSSIERES INFERIEURES A 10 MICRONS (PART NON VOLATILE) SUR LE SITE DE SAINT ETIENNE SUD EN 2008

L'arsenic en air ambiant est mesuré sur la phase particulaire inférieure à 10 microns (PM10). Toutefois, il n'est pas possible d'observer un lien direct entre l'arsenic et les particules (PM10). Les dépassements observés en 2006 et 2007 ne seraient donc pas liés aux évolutions des concentrations de particules.

3.1.2. Mesures 2012 & 2013

A l'occasion de cette étude, des mesures complémentaires d'arsenic en air ambiant ont été réalisées sur un site d'études au Nord Ouest de Saint Etienne (**2012_Transferts_Sol-Air-St_Etienne_01**). Ces mesures viennent compléter celles réalisées dans le cadre de la surveillance continue sur la station urbaine de fond de **Saint Etienne Sud** où ont été constatés les dépassements de 2006 et 2007 (Figure 14).
Ces mesures complémentaires ont été réalisées à l'occasion de deux campagnes au cours de l'été 2012 (fin juin à début septembre 2012) et au cours de l'hiver 2012-2013 (janvier 2013). Elles ont été réalisées en parallèle de celles caractérisant les transferts d'arsenic entre le sol et l'atmosphère.
Les niveaux mesurés sur le site d'études au Nord Ouest de Saint Etienne ont été très proches de ceux mesurés sur le site urbain de référence de Saint Etienne. Sur ces deux sites de Saint Etienne, les niveaux en arsenic ont été supérieurs à ceux mesurés dans **l'agglomération de Lyon**. La réalisation de ces deux mesures en parallèle dans l'agglomération de Saint Etienne et l'observation de niveaux similaires entre les deux sites permet de conclure que les niveaux observés sur la station de référence de Saint Etienne Sud n'étaient pas spécifiques à ce secteur (Saint Etienne Sud) et liés à un phénomène très local.
Il est intéressant de noter l'augmentation significative des niveaux d'arsenic mesurés dans l'agglomération de Saint Etienne entre novembre 2012 et avril 2013 alors que les niveaux d'arsenic sont restés stables dans l'agglomération lyonnaise.

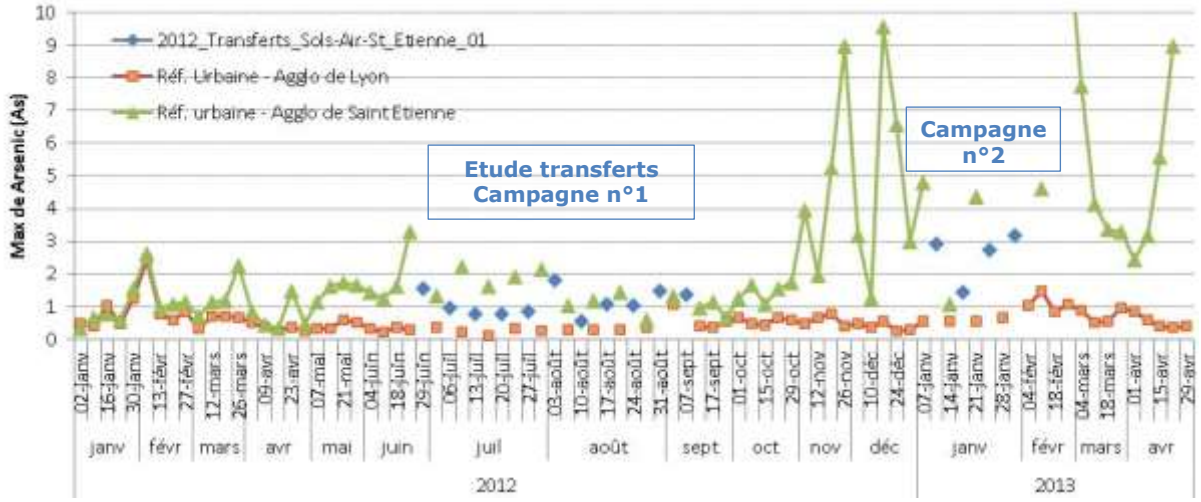


FIGURE 14 CONCENTRATIONS MOYENNES SUR UNE SEMAINE EN ARSENIC EN AIR AMBIANT SUR LE SITE D'ETUDE DES TRANSFERTS ET SUR LES STATIONS DE REFERENCE DE SAINT ETIENNE SUD ET LYON ENTRE JANVIER 2012 ET AVRIL 2013

Les niveaux hebdomadaires d'arsenic mesurés en 2013 ont été importants (jusqu'à 10 ng/m^3) sans toutefois atteindre les concentrations observées en 2007. Cette mesure de l'arsenic à Saint Etienne bénéficie donc d'une attention toute particulière de la part d'Air Rhône Alpes.

3.2. Les autres métaux lourds

3.2.1. Evolution des autres métaux lourds

Les concentrations totales des éléments traces métalliques (somme des éléments) mesurées en fond urbain à Lyon sont supérieures à celles mesurées en fond urbain à Saint Etienne. L'évolution des concentrations totales des éléments est similaire entre les deux agglomérations : une diminution des concentrations a été observée entre 2007 et 2010. A partir de 2011, les niveaux ont légèrement augmenté à Lyon et Saint Etienne.

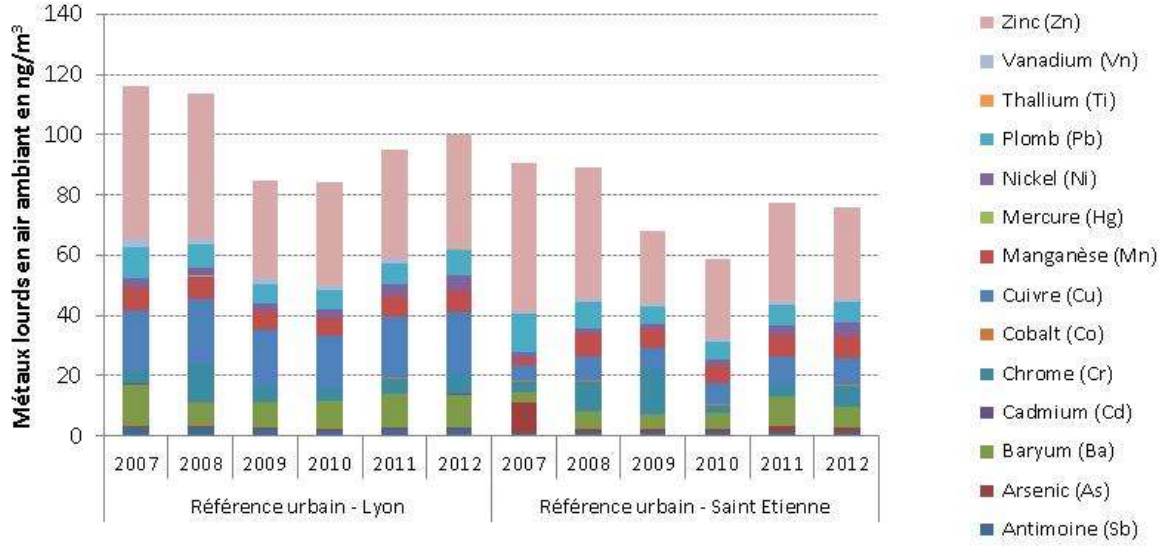


FIGURE 15 EVOLUTION DES CONCENTRATIONS MOYENNES ANNUELLES DE METAUX LOURDS A SAINT ETIENNE ET LYON ENTRE 2007 ET 2012

Toutefois, les évolutions annuelles de chaque métal peuvent être différentes selon les sites (Tableau 3):

- ✓ Pour le zinc qui est le métal le plus abondant, les niveaux mesurés à Lyon sont légèrement supérieurs à ceux mesurés à Saint Etienne.

- ✓ Pour le cuivre qui est le deuxième métal le plus abondant, les niveaux observés à Lyon sont relativement stables et nettement supérieurs à ceux mesurés à Saint Etienne. Ce métal est émis majoritairement par le transport routier et les autres sources mobiles (transport ferroviaire, etc.).

Valeurs réglementaires		6		5			
	Antimoine (Sb)	Arsenic (As)	Baryum (Ba)	Cadmium (Cd)	Chrome (Cr)	Cobalt (Co)	Cuivre (Cu)
Référence urbain - Lyon	**2,33**	**0,51**	**9,69**	**0,22**	**5,89**	**0,27**	**19,73**
2007	2,66	0,65	13,83	0,48	3,81	0,20	20,00
2008	2,57	0,56	8,04	0,19	11,98	0,17	22,21
2009	2,15	0,44	8,47	0,17	5,29	0,18	18,50
2010	2,02	0,42	9,10	0,15	3,63	0,21	17,66
2011	2,33	0,47	11,37	0,15	4,84	0,53	19,92
2012	2,27	0,52	10,91	0,15	6,48	0,34	20,25
Référence urbain - Saint Etienne	**1,26**	**2,90**	**6,43**	**0,18**	**6,84**	**0,22**	**8,06**
2007	0,89	10,10	3,34	0,25	3,61	0,06	5,31
2008	1,47	1,01	5,57	0,18	9,92	0,14	8,19
2009	1,19	1,16	4,77	0,14	14,63	0,16	7,31
2010	1,10	1,09	5,49	0,16	2,49	0,18	7,07
2011	1,45	1,82	9,59	0,18	3,93	0,25	9,11
2012	1,12	1,90	6,71	0,15	6,81	0,35	8,62
Total général	**1,85**	**1,70**	**8,07**	**0,20**	**6,37**	**0,25**	**14,45**

Valeurs réglementaires			20	250			
	Manganèse (Mn)	Mercure (Hg)	Nickel (Ni)	Plomb (Pb)	Thallium (Ti)	Vanadium (Vn)	Zinc (Zn)
Référence urbain - Lyon	**6,93**	**0,08**	**3,34**	**7,68**	**0,09**	**1,96**	**39,66**
2007	7,74	0,07	3,13	9,91	0,06	3,31	50,51
2008	7,33	0,06	2,63	7,85	0,06	2,10	47,86
2009	6,16	0,11	2,33	6,56	0,10	1,95	32,32
2010	5,93	0,10	2,65	6,40	0,10	1,51	34,55
2011	7,02		4,03	6,59	0,10	1,53	36,29
2012	7,35		5,04	8,59	0,10	1,36	36,77
Référence urbain - Saint Etienne	**6,86**	**0,09**	**2,48**	**7,72**	**0,09**	**0,96**	**34,38**
2007	2,33	0,06	1,97	12,47	0,06	0,78	49,48
2008	7,58	0,06	1,76	8,61	0,06	1,10	43,56
2009	6,31	0,11	1,39	5,92	0,10	0,98	23,75
2010	5,62	0,10	1,96	6,09	0,10	0,80	26,58
2011	7,47		2,87	6,65	0,10	1,07	32,78
2012	7,39		4,76	6,51	0,10	0,86	30,42
Total général	**6,90**	**0,08**	**2,91**	**7,70**	**0,09**	**1,51**	**37,03**

TABLEAU 3 EVOLUTION DES CONCENTRATIONS MOYENNES ANNUELLES DE METAUX LOURDS A SAINT ETIENNE ET LYON ENTRE 2007 ET 2012

Concernant les autres éléments traces métalliques, il n'y a pas eu de dépassement des valeurs réglementaires concernant les trois autres éléments réglementés (cadmium, nickel, plomb) associés aux dépassements concernant l'arsenic (2006 et 2007). De plus, il n'y pas eu d'augmentation d'un autre élément trace métallique associé à l'arsenic à Saint Etienne lors des dépassements.
Pour les éléments traces métalliques autres que l'arsenic, les niveaux observés à Saint Etienne ne se distinguent pas de ceux observés ailleurs dans la région. La spécificité de Saint Etienne concerne uniquement l'arsenic sur la période 2006 et 2007 (années des dépassements) et pas les autres éléments traces métalliques.

4. Etude des flux surfaciques de métaux lourds

4.1. Méthodologie

4.1.1. Phases

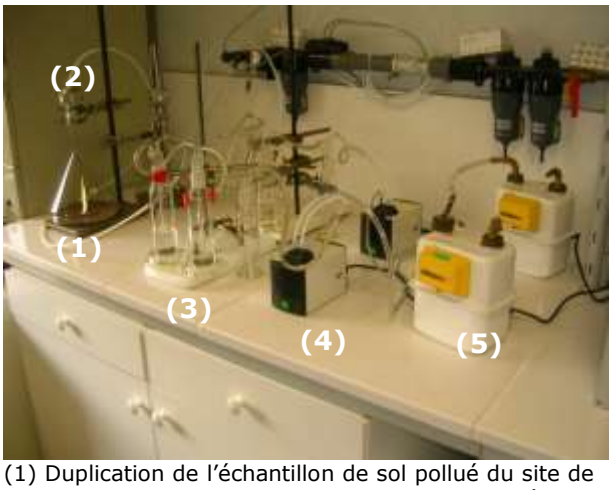
Cette étude s'est déroulée en deux grandes phases expérimentales :

- ✓ La première phase est réalisée en **microcosme de laboratoire** dans une enceinte contrôlée en température et en humidité, sur un échantillon de terre prélevé sur le site stéphanois à étudier. Cette phase en microcosme a pour objectif dans un premier temps de valider sur une petite échelle la technique de mesures des transferts qui n'avait jamais été mis en œuvre par le LCME sur les métaux lourds. Les émissions de métaux lourds de cet échantillon de terre sont évaluées ; elles ont permis de caractériser les émissions gazeuses et particulaires en métaux lourds d'une part et d'estimer d'autre part les paramètres techniques de prélèvement de la deuxième phase dont la durée du pompage nécessaire afin d'avoir des valeurs d'émissions au-dessus des limites de quantification des différents ETM que permet la technique analytique (ICP-MS).
  Cette première phase en microcosme présente aussi l'avantage de se trouver en situation d'apport par retombées atmosphériques nulles (pas de dépôt en microcosme).
- ✓ La deuxième phase **« in situ »** est faite sur le site d'étude de Saint Etienne où sont réalisées les mesures de transfert des ETM à partir du sol contaminé, et en parallèle sur un site à Chambéry qui servira de site de référence pour le reste de l'étude.

4.1.2. Matériel déployé

4.1.2.1. Etude en microcosme

Le dispositif expérimental en microcosme déployé au LCME a permis de valider la méthode de collecte de la phase particulaire sur les filtres et surtout de la phase gazeuse qui sera collectée sous forme dissoute au sein de barboteurs acides (Figure 16). Le temps de pompage sur échantillon permettant une détection significative des métaux a ainsi pu être déterminé et fixé dans la suite de l'étude à 1 semaine pour les campagnes de terrain.



(1) Duplication de l'échantillon de sol pollué du site de Saint Etienne (masse =300g, surface exposée au pompage = 296 cm², hauteur de la coupelle = 2,5 cm), (2) Filtre à particules en quartz, (3) barboteur remplis d'une solution acide monté en série + 1 barboteur de garde vide en amont de la pompe (4)

Zoom sur le montage des 2 barboteurs avec une solution acide d'acide nitrique (HNO3) à 5% (150 mL/barboteur), (b) fiole de garde vide. Barbotteur à fritté n°1 utilisé pour pompage longue durée de deux semaines.

réglée à 5 L/min, (5) compteur volumétrique de gaz

FIGURE 16 PHOTOS DU MONTAGE EXPERIMENTAL DE MESURES DES EMISSIONS DU SOL EN MICROCOSME.

Les résultats de flux surfaciques journaliers d'arsenic (ng/m²/j) issus de l'expérimentation en microcosme sont illustrés sur la Figure 17. L'arsenic présent dans le sol est transféré vers l'atmosphère, à la fois par remise en suspension de la phase particulaire du sol, et, par volatilisation sous forme gazeuse. Les flux de métaux émis sont quasiment identiques en phase gazeuse (80 ng/m^2/jour) et en phase particulaire (90 ng/m^2/jour).

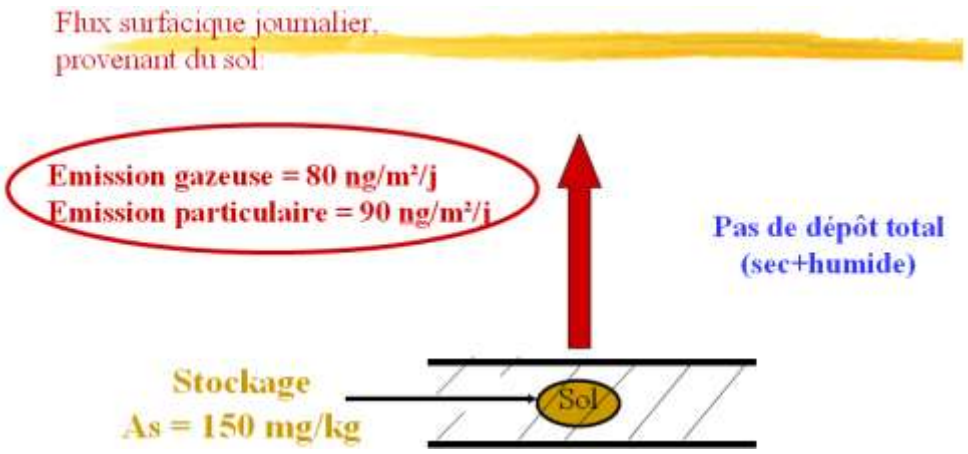


FIGURE 17 BILAN DES FLUX D'ARSENIC A L'EMISSION A PARTIR DU SOL DE SAINT ETIENNE EN MICROCOSME .

Il est à noter que lors du pompage en laboratoire, le sol s'assèche continument avec une vitesse moyenne de 6% d'eau en moins chaque jour dans le sol, ce qui favorise à terme l'envol de particules fines (constaté visuellement sur les filtres après 15 jours de pompage). Le pourcentage d'eau résiduelle dans le sol après 4 jours de pompage est de 2 à 3%.

4.1.2.2. Campagne de terrain

La méthode de prélèvement de la phase particulaire et gazeuse du sol en situation réelle est adaptée de la précédente en microcosme. L'étude doit permettre d'établir un bilan complet des flux surfaciques journaliers de transfert des ETM à l'interface sol-atmosphère.

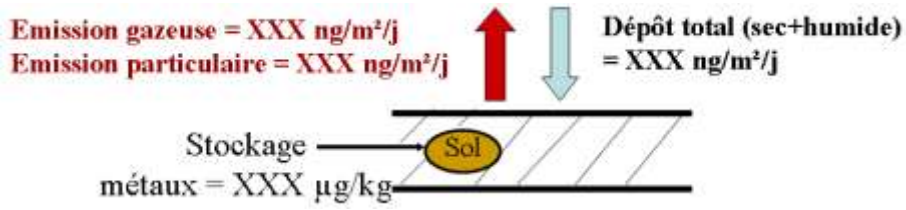


FIGURE 18 BILAN TYPE DES TRANSFERTS D'ETM ETUDIES A L'INTERFACE SOL-ATMOSPHERE LORS DES CAMPAGNES DE TERRAIN.

Pour réaliser ce bilan des flux, quatre types de mesures différentes doivent être réalisées :

- ✓ Evaluation de la quantité de métaux lourds dans les sols, constituant le stock initial,
- ✓ Mesure des retombées atmosphériques totales de métaux lourds à l'aide de jauge Owen,
- ✓ Mesure des métaux lourds en air ambiant sur la phase particulaire inférieure à 10 microns,
- ✓ Mesure des émissions gazeuses et particulaires du sol à l'aide d'un dispositif expérimental élaboré par le LCME.

La première étape consiste en l'évaluation du stock de métaux (ETM) présents dans le sol au droit de la mesure de transfert. A cette occasion, le sol est également échantillonné pour les essais en microcosme de laboratoire (Figure 19).

FIGURE 19 PRELEVEMENT DU SOL CONTAMINE DE SAINT ETIENNE, TAMISAGE A 2 MM, POUR LA DETERMINATION DES CONCENTRATIONS EN METAUX LOURDS ET POUR LES ETUDES EN LABORATOIRE.

Les retombées atmosphériques totales sont évaluées à l'aide de jauges Owen (Figure 20).

Les jauges Owen permettent la mesure des retombées atmosphériques totales. Elles sont constituées d'un flacon récepteur d'un volume de 10 litres en PEHD surmonté d'un entonnoir en verre permettant une surface de collecte de 315 cm².
Le verre peut engendrer des problèmes analytiques pour le silicium, mais cet élément n'est pas mesuré dans le cadre de cette étude.

FIGURE 20 JAUGES OWEN MISES EN PLACE SUR LE SITE DE SAINT ETIENNE.

Les ETM en air ambiant sont prélevés sur la phase particulaire PM10 à l'aide d'un préleveur type Partisol mis en place par Air Rhône-Alpes.

FIGURE 21 PARTISOL DEPLOYE AU COTE DU PRELEVEMENT DES EMISSIONS ISSUES DU SOL SOUS TENTE (ETE), SUR SITE DE ST ETIENNE. L'ENCEINTE DE MESURE DES TRANSFERTS (PLEXIGLAS TRANSPARENT SOUS LA TENTE BLEUE) EST MISE EN SERIE AVEC LA MALLE CONTENANT LE SYSTEME DE BARBOTAGE IDENTIQUE A CELUI DEVELOPPE AU LABORATOIRE.

Les émissions gazeuses et particulaires du sol sont évaluées à l'aide d'un dispositif spécifique conçu par le LCME (Figure 22).
Ce dispositif est constitué d'une enceinte en plexiglas transparent installée soit à 3 cm au dessus du sol (été) soit au contact du sol (hiver), de diamètre 0,82 m, représentant une surface au sol de 0,53 m².
Il permet de faire circuler de l'air sur le sol afin qu'il se charge en particules et en gaz émis par le sol. Les particules sont ensuite captées sur un filtre alors que les gaz continuent à circuler à travers des barboteurs contenant une solution d'acide (Figure 22).

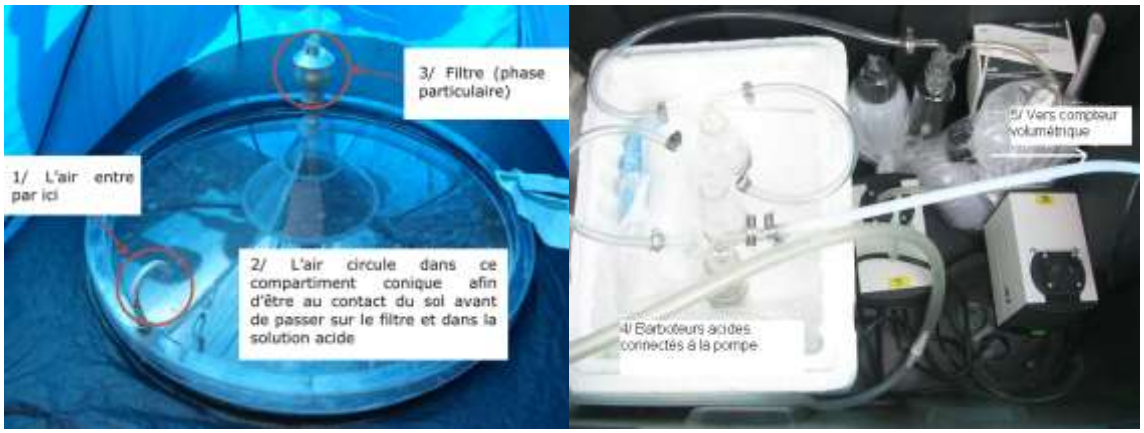


FIGURE 22 PHOTO DU DISPOSITIF DE MESURE DES EMISSIONS DU SOL EN PERIODE HIVERNALE. ECHANTILLONNAGE DE L'ATMOSPHERE SOUS L'ENCEINTE, PASSAGE SUR FILTRE PUIS DANS DES BARBOTEURS AVANT DE RESSORTIR VIA UN COMPTEUR VOLUMETRIQUE.

4.1.3. Sites de mesures, analyse des sols

4.1.3.1. Localisation

Le critère de recherche pour le site d'étude sur Saint Etienne a été la présence de métaux lourds dans les sols, dont évidemment l'arsenic. Le site choisi se trouve au Nord Est de Saint Etienne sur une parcelle qui devrait faire l'objet d'une réhabilitation (Figure 23).

Ce site ne figure pas dans les bases de données concernant les sites et sols pollués du BRGM (Basias et Basol). Toutefois des sites référencés par ces deux bases se trouvent à proximité du site de mesures.

FIGURE 23 LOCALISATION DU SITE CONTAMINE DANS L'AGGLOMERATION DE SAINT ETIENNE ET PHOTO AERIENNE (HTTP://WWW.VIAMICHELIN.FR). RECENSEMENT DES SITES ET SOLS POLLUES SUR ST-ETIENNE (SOURCE INFOTERRE/BASIAS).

Le fait que les travaux de décontamination du site n'aient pas démarré au moment de l'étude, a permis de réaliser ces mesures sur des sols non artificialisés (Figure 24).

FIGURE 24 PHOTOS DU SITE DE MESURES DE SAINT ETIENNE.

4.1.3.2. Historique des sites et caractéristiques physicochimiques

- Cette parcelle a été occupée par deux sociétés spécialisées dans le recyclage des métaux. Des mesures de métaux lourds dans les sols ont été réalisées après la cessation d'activité. Elles ont confirmé la présence d'un large panel de métaux et en grande quantité. Sur certains points de la parcelle, les niveaux en arsenic (149 µg/g sol) sont nettement supérieurs au fond géochimique du département de la Loire, qui est en moyenne de 48 µg/g sol (BRGM, 2005). Pour situer ces valeurs dans un contexte plus large, le référentiel géochimique de la région Nord Pas de Calais a établi des concentrations moyennes en As à 10,2 µg/g pour les cultures, 9,3 µg/g pour les prairies et 8,7 µg/g pour les forêts (Sterckeman, 2002). D'autres études ont permis d'établir des gammes de concentrations d'arsenic de 0,1 à 40 µg/g (Bowen, 1979) ou de 1 à 50 µg/g (Backer & Chesnin, 1975).

- Le site Chambérien choisi comme site de référence est situé dans un jardin d'une zone pavillonnaire établie en 2002, sur un ancien champ agricole cultivant principalement le maïs. Sur ce site, la concentration en mercure dans les sols est de 7,6 µg/g.

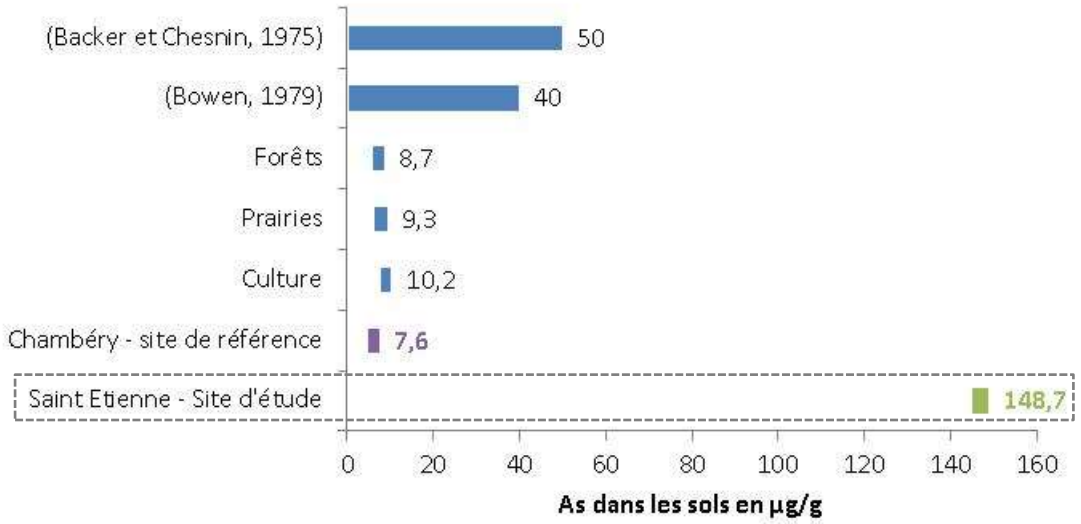


FIGURE 25 CONCENTRATIONS EN ARSENIC DANS LES SOLS

Si le but de l'étude est de déterminer de manière prioritaire les flux journaliers en As gazeux et particulaires pouvant être réémis à partir du sol, 32 autres éléments répartis en 3 familles (métaux, alcalins et alcalinoterreux –Tableau 1) ont été également analysés. Le sol est pris comme compartiment de référence par rapport au compartiment atmosphérique.

Métaux	Al	As	Cd	Ce	Co	Cu	Fe	La	Mn	Mo	Ni	Pb	
	Pd	Pt	Sb	Sc	Se	Sn	Sr	Ti	Tl	V	Zn	Zr	Hg
Alcalins	Li	Na	K	Rb	Cs								
Alcalinoterreux	Mg	Ca	Ba	Sr									

TABLEAU 4 LISTE DE L'ENSEMBLE DES ELEMENTS ANALYSES. EN VERT, LES 12 METAUX PLUS PARTICULIEREMENT ETUDIES.

Les résultats des analyses des sols prélevés sur le site de Saint Etienne et de Chambéry montrent que la contamination du sol de Saint Etienne est conséquente tant en As que pour les autres métaux, notamment les 12 ETM ciblés comme prioritaires (Figure 26).

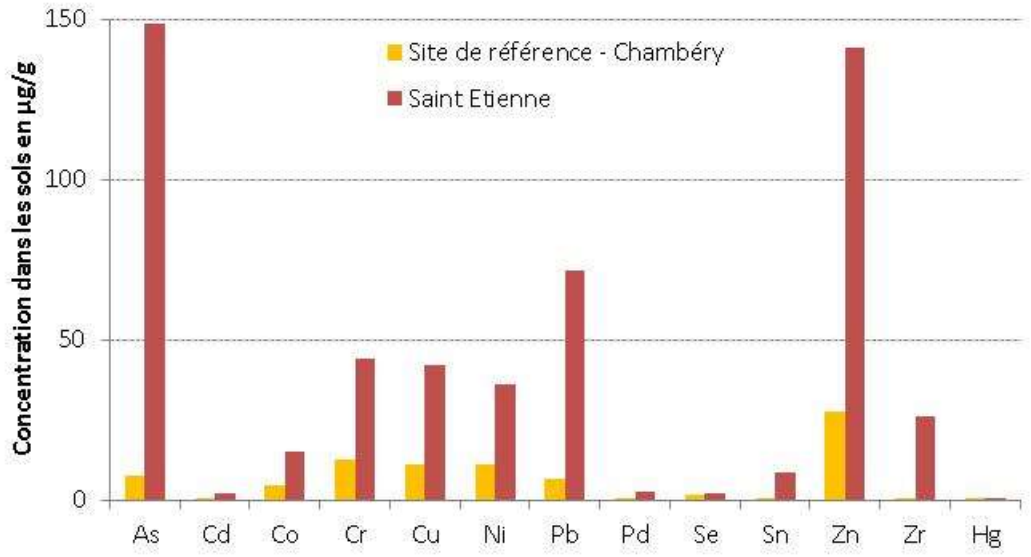


FIGURE 26 CONCENTRATIONS EN PRINCIPAUX METAUX LOURDS DANS LES SOLS DES SITES D'ETUDE DE SAINT ETIENNE ET CHAMBERY, PRIS COMME REFERENCE.

La répartition de l'ensemble des éléments analysés entre trois grandes familles (métaux, alcalins et alcalinoterreux) montre des différences entre les deux sites avec la prédominance des métaux sur le site de Saint Etienne et celle des alcalinoterreux (Mg, Ca, Sr, Ba) sur le site de Chambéry (Figure 27).

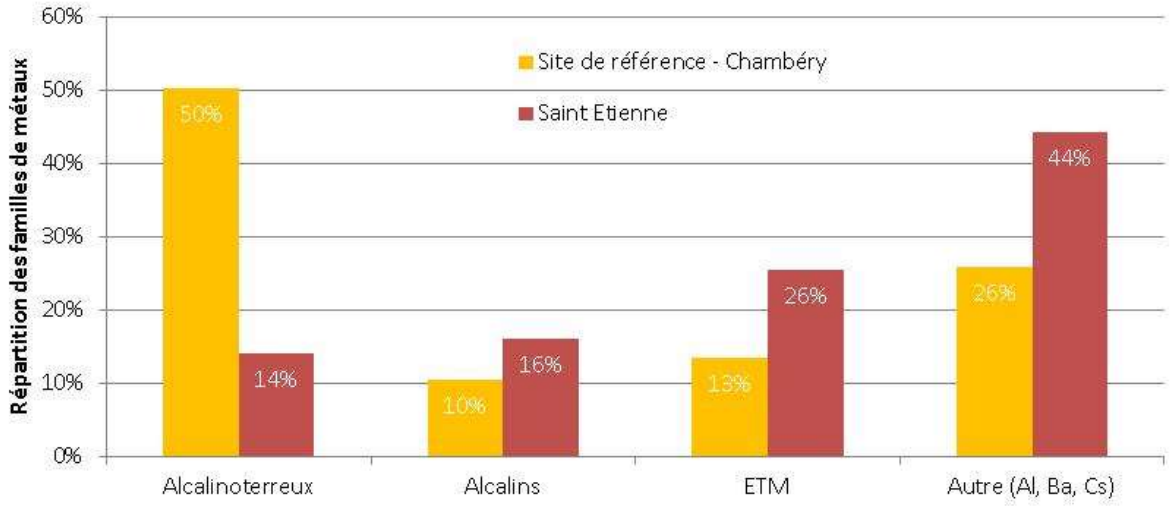


FIGURE 27 REPARTITION RELATIVE (%) EN ETM (AS, CD, CE, CO, CR, CU, FE, LA, MN, MO, NI, PB, PD, PT, SB, SC, SE, SN, TI, TL, V, ZN, ZR, HG), ALCALINS (LI, NA, K, RB, CS) ET ALCALINOTERREUX (MG, CA, SR, BA) DANS LES SOLS DE SAINT ETIENNE ET CHAMBERY (SOMME DES 3 CLASSES D'ELEMENTS ANALYSES : 60,4 MG/G SUR CHY ET 126,9 MG/G).

Les teneurs en calcite confirment que la pédogénèse a eu lieu sur deux substrats différents : conglomérats et grès sableux à Saint-Étienne et calcaires à Chambéry. Ces différences sont observables également sur les spectres infrarouges. Pour les deux sols, la matière organique fait apparaitre des fonctions -OH. La bande à 1500 cm^{-1} présente uniquement pour le sol stéphanois est caractéristique de la matière minérale du sol. La bande autour de 1000 cm^{-1} peut être attribuée à une argile, la montmorillonite. D'après leur granulométrie, les sols sont classés comme sableux-limoneux : ils possèdent donc un bon pouvoir drainant.

Sol	Saint-Étienne	Chambéry
Teneur en eau	161	213
g Matière organique. kg^{-1}	50	39
g C kg^{-1}	29	23
pH	8,6	5,3
$\rho\,(kg/m^3)$	1 447	1 431
potentiel redox (E° mV)	-107	80
$[CaCO_3]$ (g/kg)	172 ± 4	547 ± 13
% Argile	1	2
% Limons	22	25
% Sable	77	73

FIGURE 28 PROPRIETES PHYSICOCHIMIQUES DES SOLS DE SAINT ETIENNE ET CHAMBERY

La forme prédominante de l'As dans le sol de St Etienne est $HAsO_4^{2-}$ (Arsenic au degré d'oxydation (V), forme basique de l'arsenate H_4AsO_4). Elle est différente de celle observée dans le sol de Chambéry H_3AsO_3 (arsénite, Arsenic au degré d'oxydation (III)) qui est en équilibre d'oxydo-réduction avec l'arsine (forme gazeuse volatil de l'As).

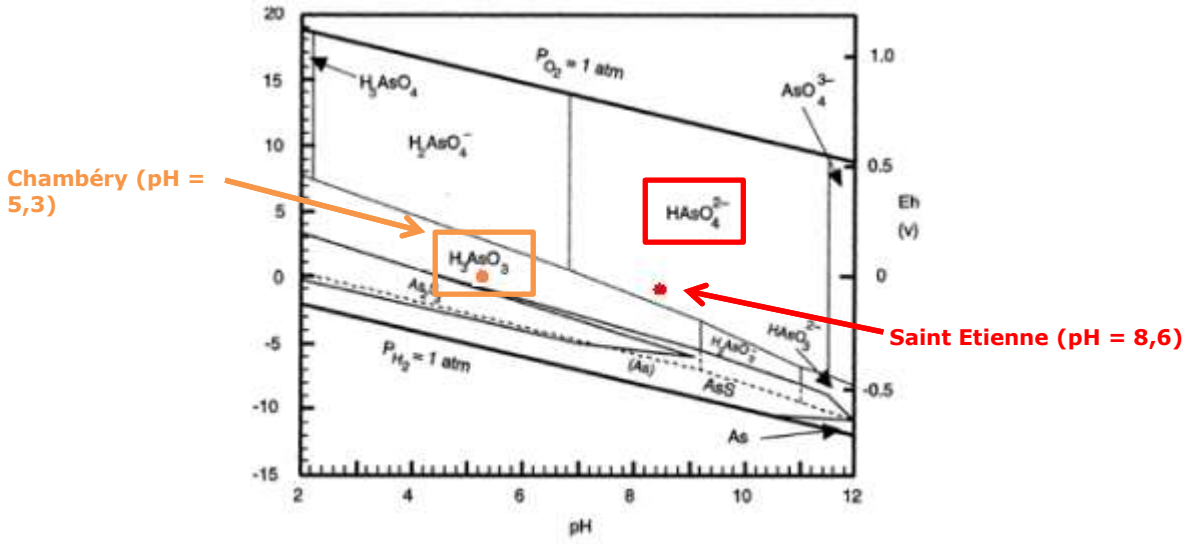


FIGURE 29 SPECIATION DE L'ARSENIC DANS LES SOLS DE SAINT ETIENNE ET CHAMBERY

Sur Saint-Etienne, il faudrait que la réduction de l'arsenate en arsénite puisse d'abord avoir lieu, pour envisager la formation d'arsine volatil, ou alors, il faut envisager d'autres formes chimiques que seule une étude approfondie pourrait déterminer (étude de la spéciation par analyse chromatographique liquide couplée à l'ICP-MS). L'As (V) peut notamment être associé au fer et au soufre (espèce chalcophile), cependant aucune donnée n'est disponible dans la littérature. Les complexes inorganiques sont par contre connus pour leur plus grande toxicité que celle des organiques, agissant comme des neurotoxiques, notamment neurotoxiques non spécifiques pour l'arsenic (+III).
Pour étudier la spéciation de l'As à l'émission des sols (phase gaz et particulaire), une étude en enceinte climatique serait nécessaire, pour des couples température-humidité du sol différents. Il serait alors possible d'établir une représentation 3D permettant de connaitre les conditions optimales d'une volatilisation de l'As aussi bien sous forme gazeuse que particulaire.

4.2. Emission des ETM à partir des sols de Saint Etienne et Chambéry

4.2.1. Campagne estivale (juillet - septembre 2012)

4.2.1.1. Emissions liées à l'arsenic

Les émissions d'arsenic gazeux et particulaire à partir des sols du site de Saint Etienne et du site de référence de Chambéry apparaissent sur la Figure 30. Contrairement à ce qui était attendu, l'émission d'As en phase gazeuse est majoritaire (76% en moyenne), par rapport à la phase particulaire (24% en moyenne) en période estivale sur la site de Saint Etienne. Le sol de Saint Etienne est donc bien une source potentielle d'émission d'As dans l'atmosphère. Un pic d'émission est observé mi-aout en période de très forte chaleur (43°C sous enceinte avec une humidité relative de l'air en pointe à RH=95%). La somme des flux gazeux et particulaire diminue ensuite en septembre, lorsque la température (20°C) diminue, pour une humidité de l'air constante à RH=92%. Ce résultat montre donc clairement que la température est un des facteurs influant sur le niveau des émissions.
Sur le site de Chambéry en zone périurbaine, la première campagne du mois de juillet montre une équipartition des flux d'arsenic entre les phases gazeuses et phase particulaire. Le flux surfacique journalier enregistré apparaît supérieur à celui de Saint Etienne sur la même période, alors que la concentration en As est plus faible dans le sol. Cette campagne de juillet sur Chambéry a été réalisée avec des températures sous

enceinte de 33°C et 80% d'humidité relative en moyenne, moins élevées que sur Saint Etienne (37°C et 92% RH) à la même période, mais relativement similaire. Ce résultat montre l'influence de la nature du sol sur les flux d'As émis. Une faible présence d'arsenic dans le sol n'empêcherait pas d'avoir un fort niveau d'émission dans l'atmosphère. L'arsenic serait ainsi plus disponible à la surface du site de Chambéry que du site de Saint Etienne.
Les campagnes de mesure sur Chambéry à partir du mois de septembre montrent que l'émission d'As devient uniquement particulaire, pour des températures et des taux d'humidité moindres (27°C et 75% de RH). La baisse de la température implique la disparition de la phase gazeuse en As. Le paramètre température ne permet pas à lui seul d'expliquer simplement la volatilisation de l'arsenic dans l'atmosphère à partir des sols. Nous verrons plus en avant que l'effet de température doit être couplé avec d'autres paramètres dont l'évaporation de l'eau du sol.

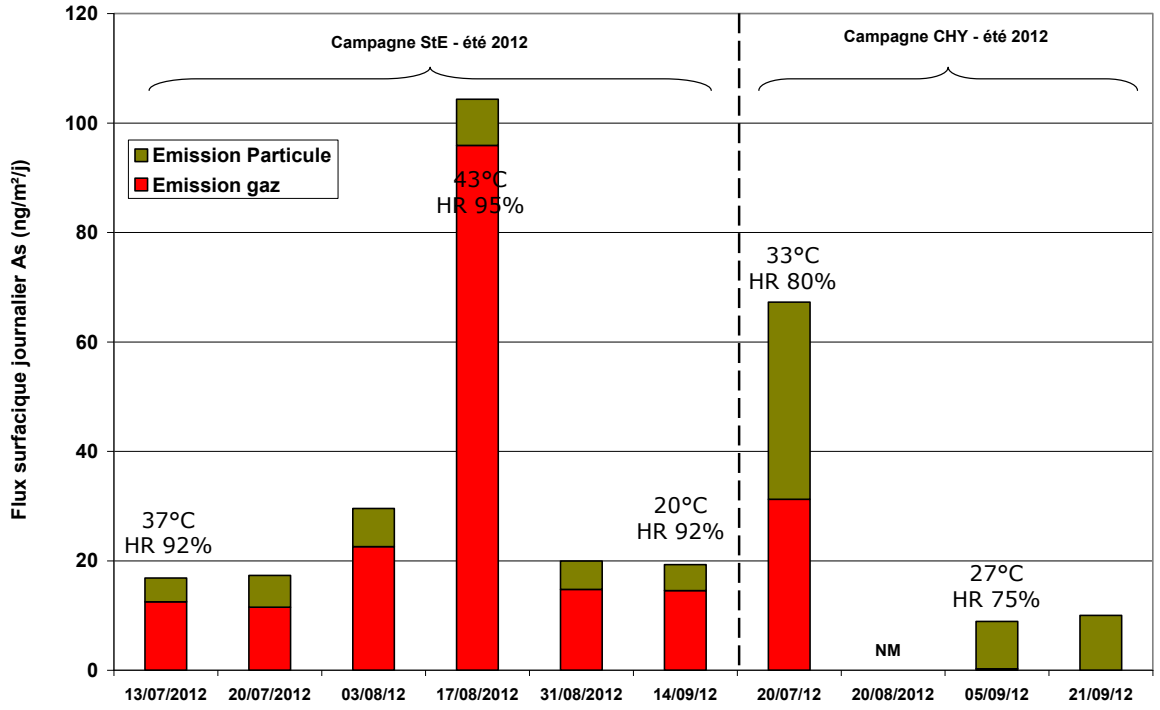


FIGURE 30 EMISSION D'AS GAZEUX ET PARTICULAIRE SUR LE SITE DE SAINT ETIENNE ET DE CHAMBERY DURANT LA PERIODE ESTIVALE 2012. NM : NON MESURE.

Dans l'établissement des bilans de flux entrée/sortie par rapport au sol, effectués dans la suite de ce rapport, les flux sortants concernant les émissions du sol en direction de l'atmosphère seront comptés positivement et les flux rentrants (retombées totales sèche et humide) comptés négativement.
Le bilan complet, prenant en compte les retombées totales sur sites (Figure 31) montre que l'apport en As par les retombées est majoritaire quelque soit le site, en faveur d'un enrichissement continu des sols. Le sol se comporterait comme un émetteur primaire d'arsenic que si les émissions d'As devenaient majoritaires par rapport aux dépôts secs et humides. Cette condition ne serait possible qu'en considérant l'arrêt de l'ensemble des sources primaires d'émission d'arsenic, autres que le sol.
Si le sol de Saint Etienne constitue bien une source secondaire d'arsenic pour l'atmosphère, le niveau des flux surfaciques enregistrés dans les retombées totales montre en effet qu'il existe une ou plusieurs autres sources principales d'arsenic (naturelles ou anthropiques) sur le bassin stéphanois. De plus, il serait intéressant d'avoir une approche géographique (cartographie de l'arsenic dans les sols) permettant

d'évaluer la surface totale de sol potentiellement pollué par l'arsenic dans la région, afin d'évaluer un flux global d'arsenic issu des sols.

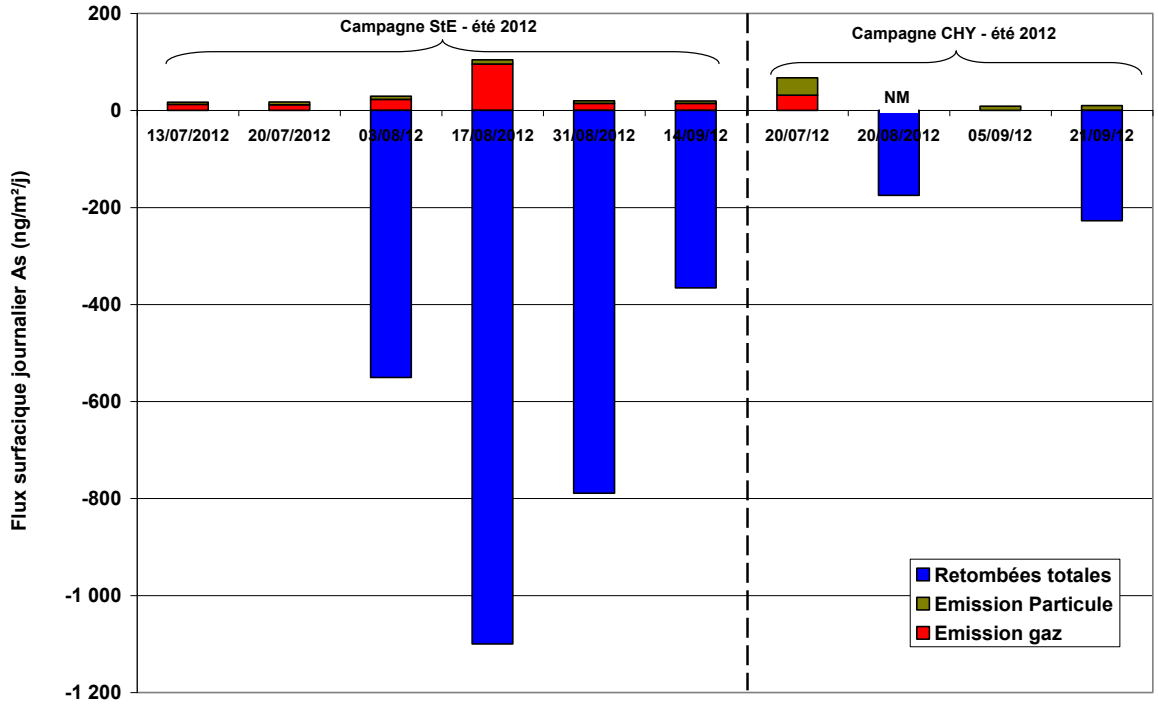


FIGURE 31 BILAN DES EMISSIONS GAZEUSE ET PARTICULAIRE EN AS, AVEC LES RETOMBEES TOTALES SUR SITES DE SAINT ETIENNE ET DE CHAMBERY DURANT LA PERIODE ESTIVALE 2012. NM : NON MESURE.

4.2.1.2. Emissions liées aux 12 principaux ETM

Pour les 12 métaux ciblés plus particulièrement : As, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Pd, Se, Sn, Zn, Zr, les émissions en phase gazeuse sont également majoritaires par rapport au particulaire (Figure 32).

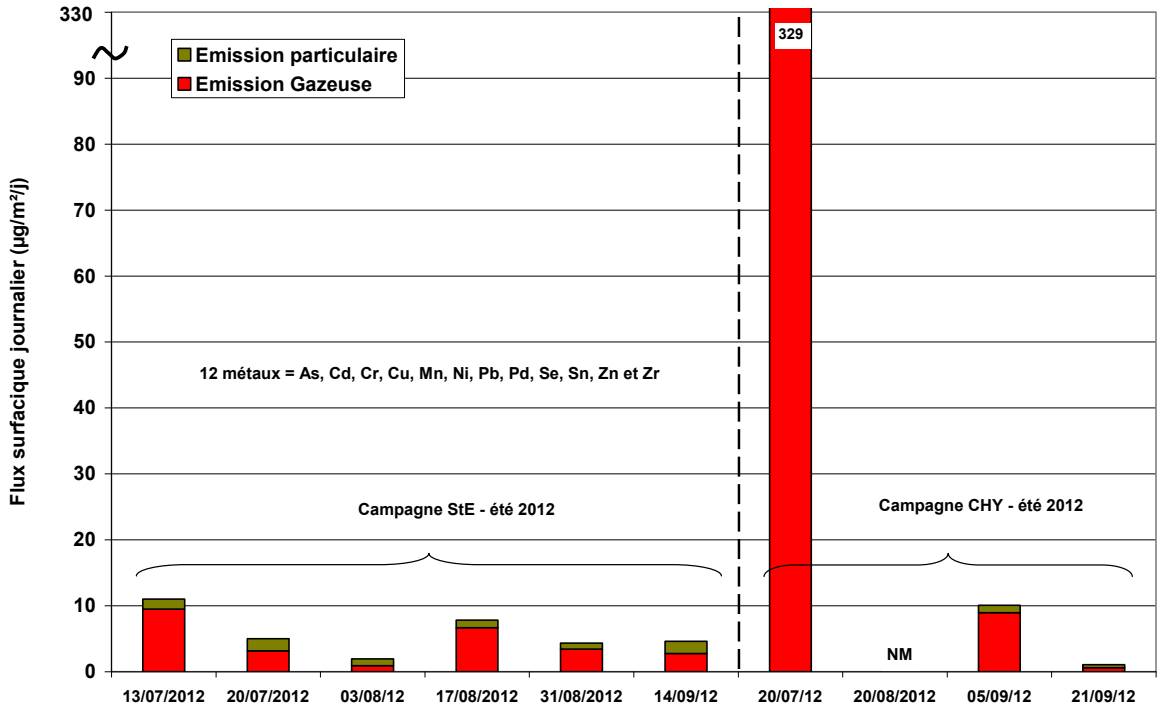


FIGURE 32 EMISSION DES 12 METAUX EN PHASE GAZEUSE ET PARTICULAIRE SUR LE SITE DE SAINT ETIENNE ET DE CHAMBERY DURANT LA PERIODE ESTIVALE 2012. NM : NON MESURE.

Les flux surfaciques journaliers enregistrés sont exprimés sur une échelle en µg/m²/j, soit 1000 fois plus grande que les flux d'As précédents donnés en ng/m²/j.
Le sol stéphanois émet en été l'ensemble des 12 métaux ciblés, principalement en phase gazeuse à 70% en moyenne, contre 30% au niveau particulaire. En valeur absolue le cumul des phases gazeuse et particulaire donne une valeur moyenne de flux surfacique journalier de 5,8 µg/m²/jour soit 5800 ng/m²/j à comparer au 34 ng/m²/j obtenu pour l'As sur la même période.
Sur Chambéry, la période estivale favorise aussi l'émission de la phase gazeuse des ETM. Une émission gazeuse exceptionnelle issue du sol (avec un particulaire négligeable) est observée sur le site de Chambéry au 20 juillet. Elle est composée principalement de Pb (57%), de Cu (35%) et n'est pas contrebalancée par les retombées totales à cette même date (Figure 33). Cela implique que sur 12 jours de campagne, le sol du site de Chambéry a fonctionné comme un émetteur d'éléments métalliques et non comme un récepteur. Il faut noter que c'est le seul cas observé dans cette étude. La poursuite de la campagne estivale sur le mois de septembre rend compte d'un fonctionnement du sol similaire à celui de Saint Etienne, avec un système gouverné par les retombées totales et une émission gazeuse majoritaire par rapport au particulaire pour les 12 métaux cités.

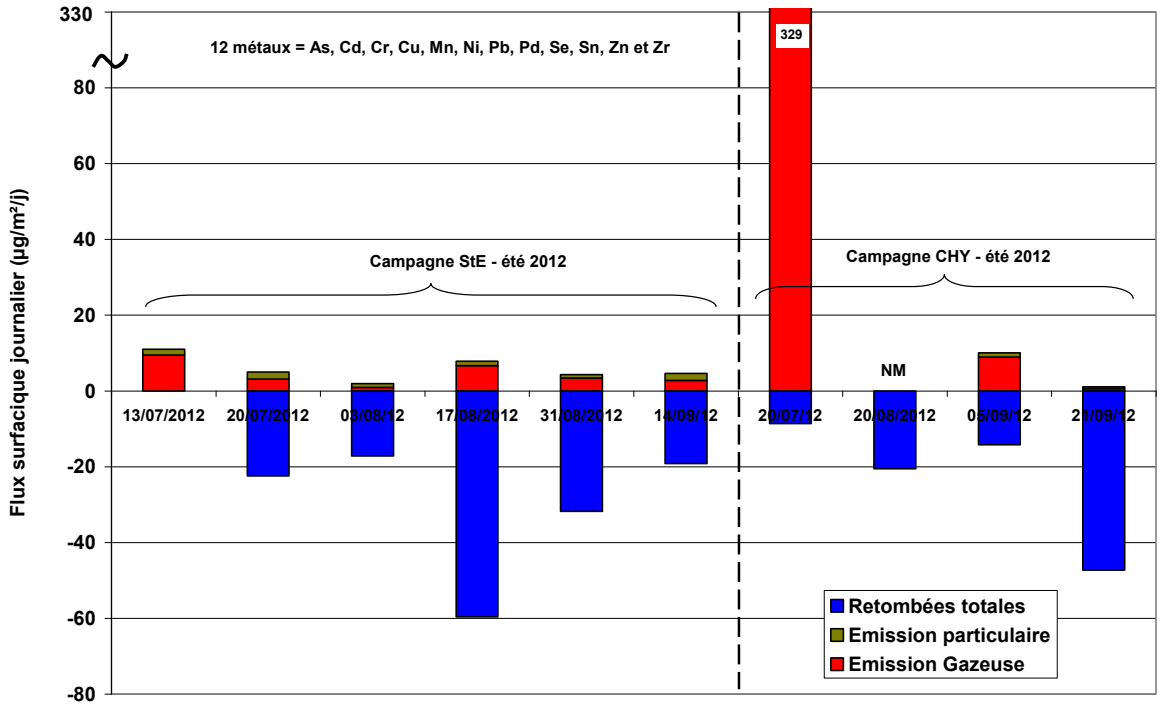


FIGURE 33 BILAN DES FLUX DES EMISSIONS GAZEUSE ET PARTICULAIRE EN 12 METAUX, AVEC LES RETOMBEES TOTALES SUR SITES DE SAINT ETIENNE ET DE CHAMBERY DURANT LA PERIODE ESTIVALE 2012. NM : NON MESURE.

Les flux surfaciques en 12 métaux se révèlent finalement aussi élevés sur le site de Chambéry que sur Saint Etienne alors que les niveaux de concentrations dans les sols sont plus élevés sur le site contaminé de Saint Etienne. Cela confirme qu'il existe bien un autre paramètre influençant les émissions.

4.2.1.3. Emissions liées aux alcalins, alcalinoterreux et autres ETM

Les autres éléments étudiés lors de la campagne estivale 2012 sont les alcalins (Li, Na, K, Rb, Cs), les alcalinoterreux (Mg, Ca, Sr, Ba) ainsi que les autres métaux et lanthanides (Al, Ce, Co, Fe, La, Mo, Pt, Sb, Sc, Ti, Tl, V). Ces derniers se retrouvent majoritairement présents en phase gazeuse sur l'ensemble des sites (Figure 34).

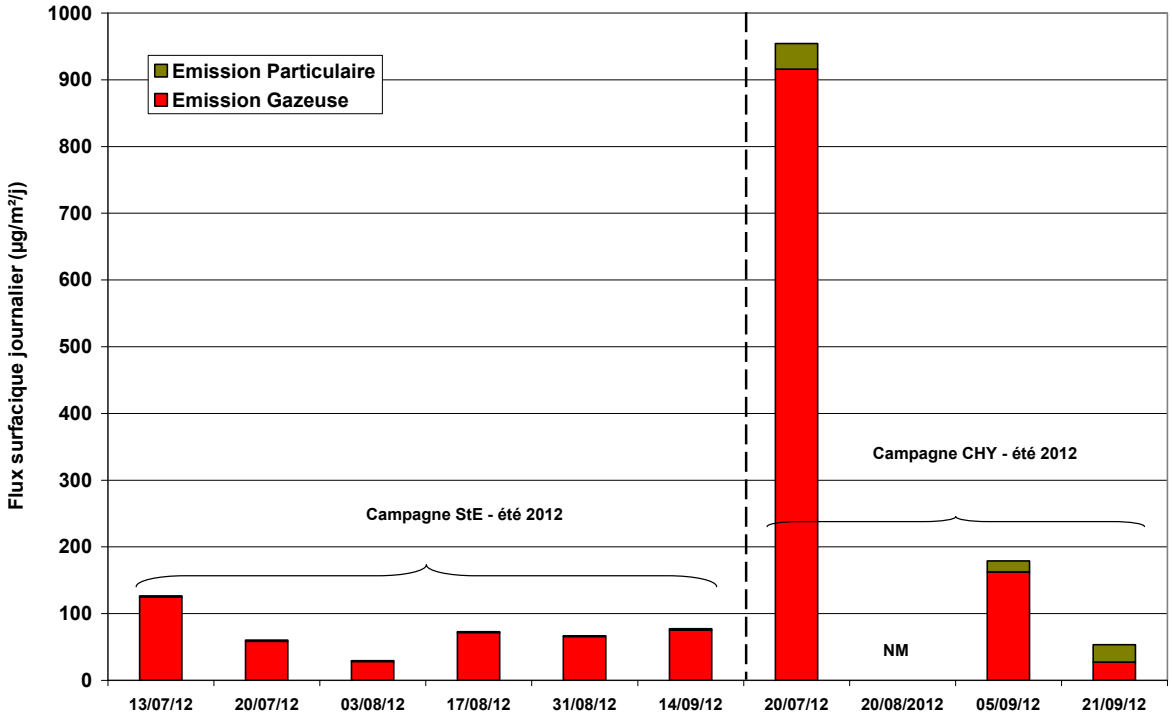


FIGURE 34 REPARTITION ENTRE PHASE PARTICULAIRE ET PHASE GAZEUSE DES AUTRES ELEMENTS ANALYSES, ALCALINS (LI, NA, K, RB, CS), ALCALINOTERREUX (MG, CA, SR, BA) ET AUTRES METAUX ET LANTHANIDES (AL, CE, CO, FE, LA, MO, PT, SB, SC, TI, TL, V), CAMPAGNE ESTIVALE 2012, SUR LES DEUX SITES D'ETUDE. NM : NON MESURE.

Les alcalins et les alcalinoterreux, de nature très hydrosolubles, sont émis dans l'atmosphère en période estivale à partir de l'évaporation de l'eau provenant soit de la solution du sol (eau issue de la porosité du sol) et/ou de l'eau fraichement déposée au sol (pluies récentes des retombées atmosphériques). La Figure 35 montre que l'apport au sol en ces différents éléments à Saint Etienne se fait grâce aux retombées totales.

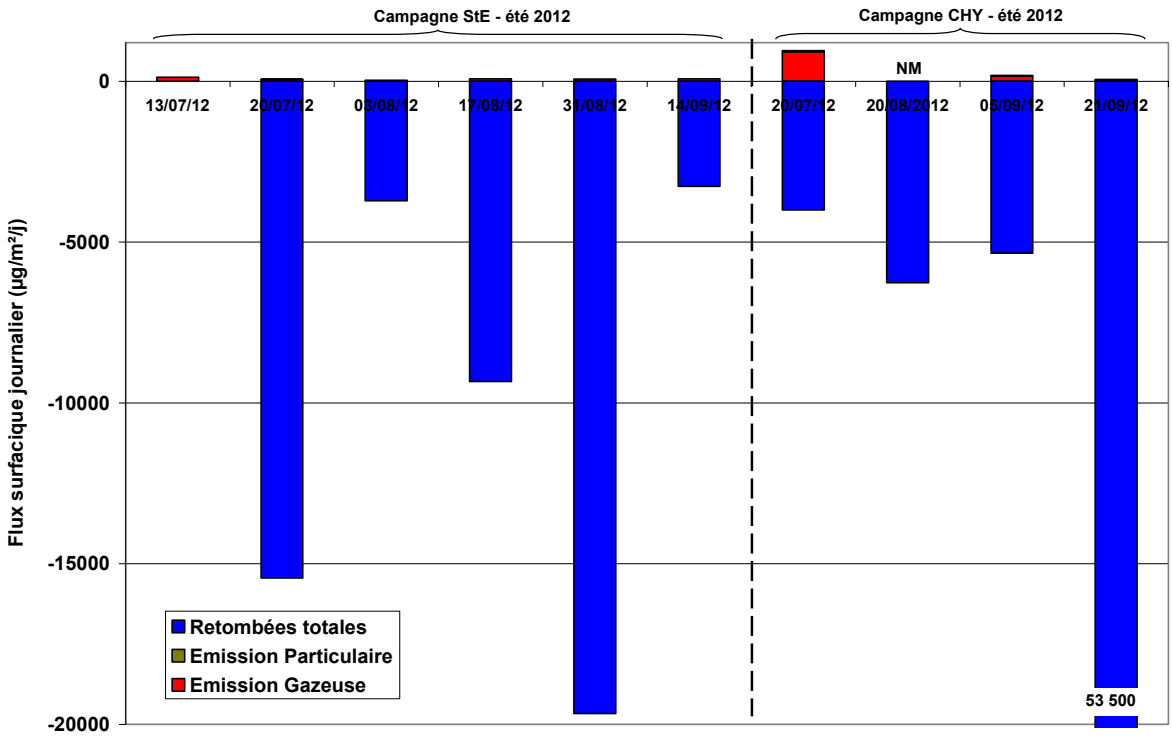


FIGURE 35 REPARTITION ENTRE PHASE PARTICULAIRE, PHASE GAZEUSE ET RETOMBEES TOTALES, DES AUTRES ELEMENTS ANALYSES, ALCALINS (LI, NA, K, RB, CS), ALCALINOTERREUX (MG, CA, BA) ET AUTRES METAUX ET LANTHANIDES (AL, CE, CO, FE, LA, MO, PT, SB, SC, TI, TL, V), CAMPAGNE ESTIVALE 2012, SUR LES DEUX SITES D'ETUDE.

Le rabattement au sol de ces différents éléments est important puisque les flux atteignent en valeur de pic sur Saint Etienne environ 20 mg/m²/j et sur Chambéry 53,5 mg/m²/j.
Les profils de répartition entre les trois différentes familles d'éléments (alcalins, alcalinoterreux et autres métaux) ont été étudiés en phase gazeuse (Figure 36), particulaire ainsi que dans les retombées totales, puis comparés à ceux obtenus précédemment dans les sols (Figure 27).

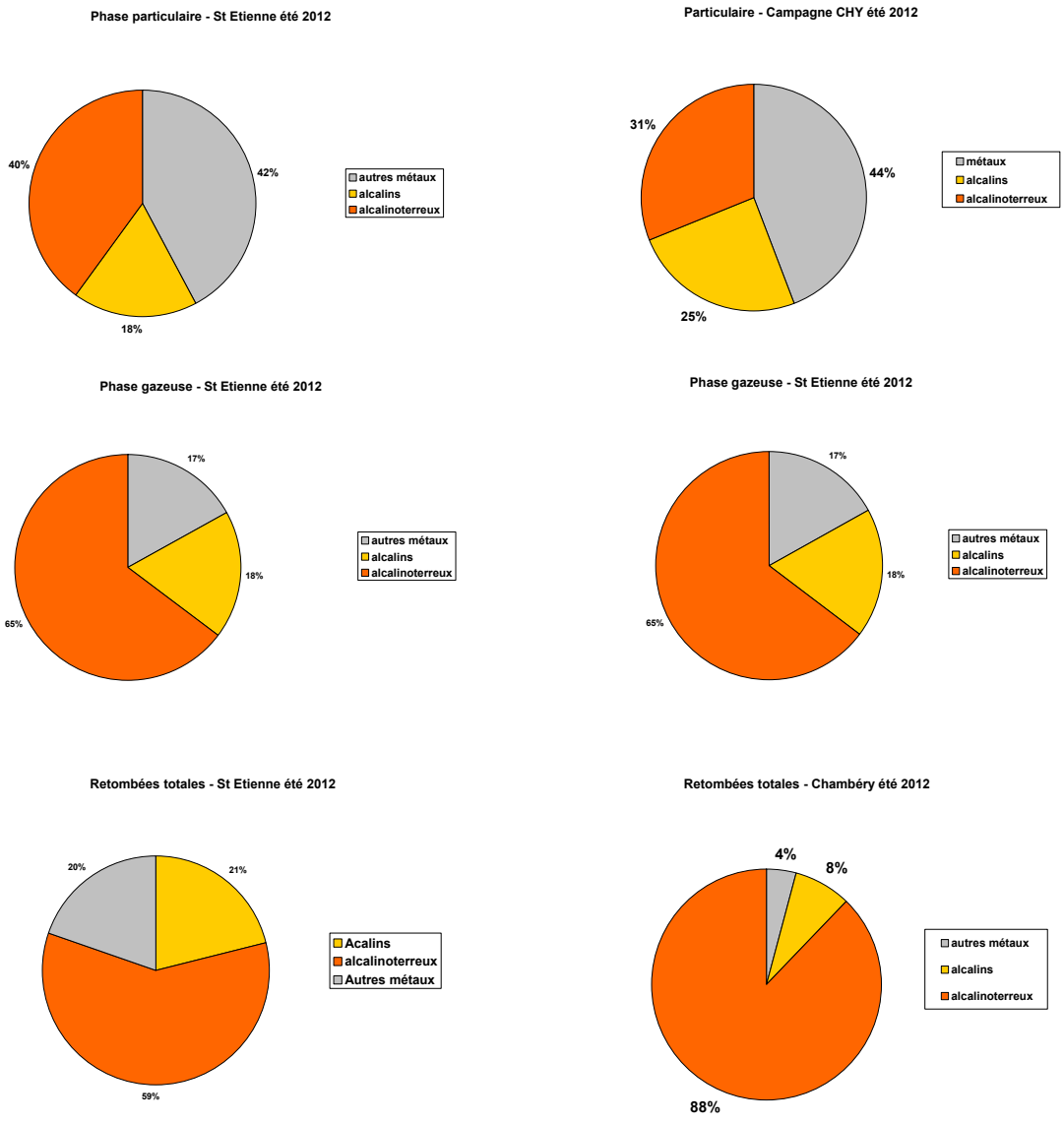


FIGURE 36 REPARTITIONS MOYENNES ENTRE LES DIFFERENTES FAMILLES D'ELEMENTS CHIMIQUES DANS LA PHASE PARTICULAIRES, LA PHASE GAZEUSE EMISES PAR LE SOL DU SITE DE SAINT ETIENNE ET DE CHAMBERY EN ETE 2012, ET POUR LES RETOMBEES TOTALES.

Globalement au niveau des deux sites, la proportion d'alcalins et d'alcalinoterreux en phases gazeuse et particulaire est toujours plus importante que la part des autres métaux. Ceci est d'autant plus vrai pour les retombées totales.
Le pourcentage d'alcalins et d'alcalinoterreux est fortement élevé dans les phases gazeuses et particulaires émises à partir des sols, beaucoup plus d'ailleurs que dans les sols (Figure 27). Ceci montre que la volatilisation de l'eau du milieu est associée au phénomène de volatilisation des métaux. Seuls les flux élevés d'alcalins et d'alcalinoterreux retrouvés dans les retombées totales sont en effet susceptibles d'apporter de telles quantités d'éléments dans ces deux phases. La capacité des particules émises à absorber l'eau étant par ailleurs limitée, explique le fait que le pourcentage en alcalins et alcalinoterreux soit plus faible. L'émission des métaux en phase gazeuse et particulaire semble donc se faire en association avec la volatilisation de l'eau, par un processus de type entrainement à la vapeur d'eau.
La part attendue de métaux, d'alcalins et d'alcalinoterreux apportée par le sol de Saint Etienne à la phase particulaire émise ne peut pas être ici mise en évidence du fait des apports en eau qui en modifie la composition globale. Ce phénomène sera néanmoins observé en saison hivernale.

- Sur Saint Etienne, la proportion des métaux (autres que les 12 étudiés séparément) émis à partir des sols est plus grande au niveau particulaire (42%) qu'au niveau des gaz émis par le sol (17%). Ceci confirme bien la bonne affinité de ces métaux avec les particules plutôt qu'avec la phase gazeuse. Il est cependant important de rappeler qu'en valeur absolue la quantité de métaux en phase gazeuse est plus importante qu'en phase particulaire.
La composition moyenne de la phase gazeuse sur Saint Etienne, est similaire à celle des retombées totales aux incertitudes près. Les retombées humides se volatilisent ainsi après leur dépôt au sol, métaux et eau, de manière simultanée. Les métaux accumulés historiquement dans les sols ne seraient alors pas touchés au cours de la période estivale.

- Sur le site de Chambéry, les retombées totales de métaux par voie humide et voie sèche représentent en moyenne 4% contre 20% sur le site stéphanois. Il existe donc une nette différence de composition chimique atmosphérique entre les deux sites.
Le profil à l'émission des particules sur Chambéry s'avère similaire à celui observé sur le sol de Chambéry (44% d'ETM, pour 51% dans le sol). Un apport en alcalins est cependant observé. Cet apport ne proviendrait ni du sol ni des retombées totales (profils marqués par une faible proportion d'alcalins). Il s'agirait dans ce cas d'un phénomène de volatilisation de la solution du sol (solution aqueuse « âgée » retenue dans la porosité du sol), qui serait elle plus riche en alcalins. Des mesures complémentaires seront réalisées pour confirmer ce point. Ce phénomène est aussi observable en phase gazeuse, puisque la proportion d'alcalins est là encore importante.

En conclusion, les ETM se volatilisent à partir des sols de concert avec l'eau « fraichement » déposée sur le site contaminé de Saint Etienne alors que sur Chambéry, c'est l'évaporation de l'eau du sol qui est concernée.

4.2.2. Campagne hivernale (janvier - février 2013)

4.2.2.1. Emissions liées à l'arsenic

Le processus d'émission d'As à partir du sol du site Stéphanois en période hivernale s'avère complètement différent de celui observé en été, puisqu'**aucune production d'As gazeux** n'apparaît sur les deux sites d'étude (Figure 37). Sur le site de Saint Etienne, seul l'As particulaire est émis entre **2 et 26 ng/m²/j** en quantité comparable à supérieure avec celles retrouvées en été (**4 et 8 ng/m²/j**).

Sur le site de Chambéry les flux surfaciques journaliers d'As particulaire (**1 à 3 ng/m²/j)** émis sont environ 10 fois plus faibles qu'en été (**9-36 ng/m²/j)**.

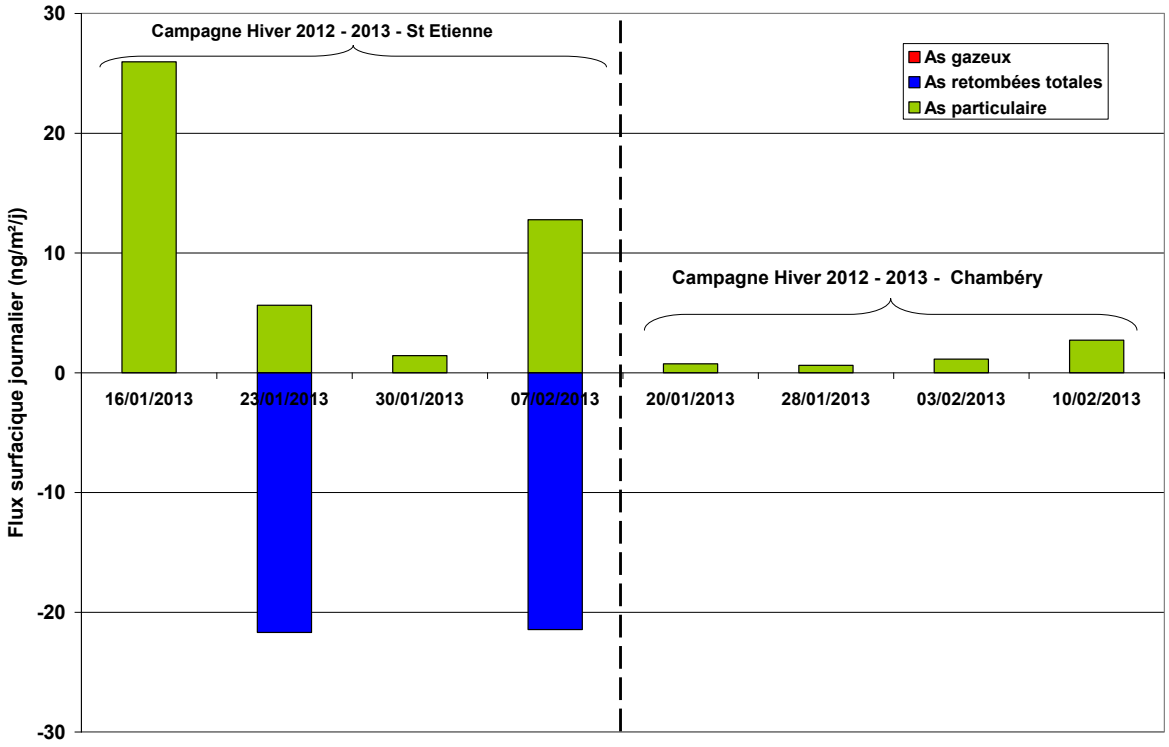


FIGURE 37 COMPARAISON DES EMISSIONS HIVERNALE D'AS PARTICULAIRE ISSUES DES SOLS STEPHANOIS ET CHAMBERIEN.

La forte fluctuation des flux surfaciques journaliers d'As observée sur Saint Etienne est à mettre en regard des conditions climatiques locales qui ont fluctuées sur cette même période, avec des températures plus élevées en début et fin de campagne, expliquant une plus forte mobilisation de particules du sol. Sur Chambéry, la température est restée constante sur l'ensemble de la campagne, en accord avec une émission constante moyenne de 1,3 ng/m²/j.
En hiver, l'absence d'As en phase gazeuse à l'émission issue des sols semble donc être directement en lien avec les faibles températures enregistrées (de -5°C à +18°C sur Saint Etienne et de -3°C à +7°C à Chambéry). Ces conditions inhibent non seulement la volatilisation de l'As gazeux mais aussi de l'eau du sol, contrairement à ce qui est observé en été où les températures montent jusqu'à +45°C sous l'enceinte, même protégée du soleil direct.
La présence d'As dans les retombées totales hivernales est uniquement observée sur Saint Etienne, alors qu'elle est majeure en été sur les deux sites. Les niveaux de flux surfaciques journaliers correspondants sont de 18 à 55 fois plus faibles en hiver qu'en été à Saint Etienne. L'enrichissement du sol en As est donc un processus continu, beaucoup plus marqué en été et qu'en hiver. Il semble probable que l'As déposé au sol par l'intermédiaire des retombées totales soit également celui qui est immédiatement remobilisable au niveau des émissions particulaires du sol.

En conclusion, les émissions totales d'As (gaz+particule) sont moindres en hiver qu'en été, d'un facteur 4 à 10 sur Saint Etienne, et d'un facteur 15 à 24 sur Chambéry. L'hiver sur Saint Etienne est propice à l'émission d'As en phase particulaire uniquement (100% des émissions), alors qu'en été l'émission en phase gazeuse représente 76% de la totalité des émissions d'As contre 24% en phase particulaire. Le site de référence de Chambéry a un fonctionnement différent, car c'est toujours la phase particulaire qui domine quelque soit la

saison, été comme hiver. Les flux surfaciques particulaires diminuent cependant fortement en hiver sur Chambéry.

4.2.2.2. Emissions liées aux 12 principaux ETM

La partition des 11 autres métaux lourds (Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Pd, Se, Sn, Zn, Zr) avec celle de l'Arsenic, entre phase particulaire et phase gazeuse a également été étudiée (Figure 38)

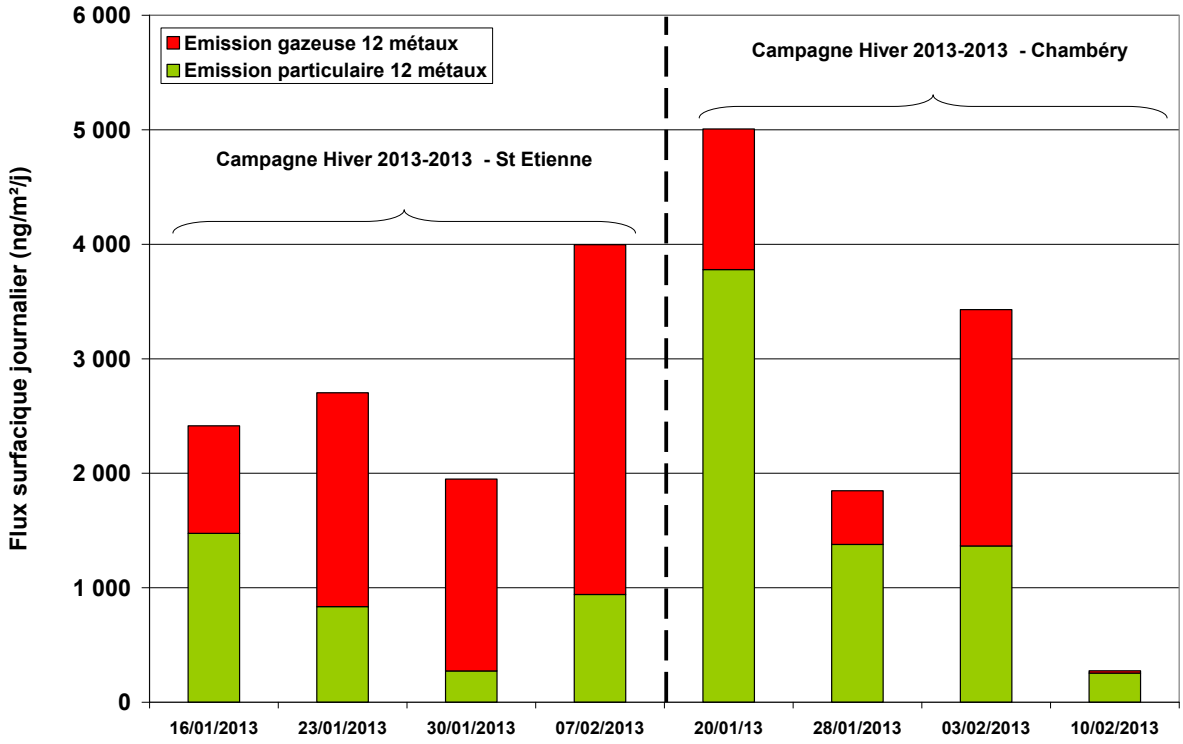


FIGURE 38 PARTITION PHASE PARTICULAIRE/PHASE GAZEUSE DES 12 METAUX LOURDS EMIS A PARTIR DE SOLS DE SAINT ETIENNE ET DE CHAMBERY EN CAMPAGNE HIVERNALE.

Si en hiver 100% de l'As est retrouvé en phase particulaire sur les deux sites, les autres métaux quantifiés présentent un comportement différent puisqu'ils sont majoritairement présents en phase gazeuse sur le site Stéphanois, comme observé en été. Par contre sur Chambéry, en zone pavillonnaire, l'émission particulaire hivernale est majoritaire, ce qui confirme un fonctionnement du sol différent entre les deux sites, pour des températures hivernales comparables. En valeur absolue, le cumul des émissions globales des 12 métaux à partir des sols en direction de l'atmosphère, n'est cependant pas plus élevé à Saint Etienne sur une zone contaminée qu'à Chambéry dans un jardin sur une même période (**11 000 ng/m²/j** à Saint Etienne pour **10 500 ng/m²/j** à Chambéry).
La composition en métaux de la phase gazeuse (Figure 39) montre la prédominance des émissions de Zn, Pb et Cu sur Saint Etienne et de Pb, Zr, Cu et Zn sur Chambéry.

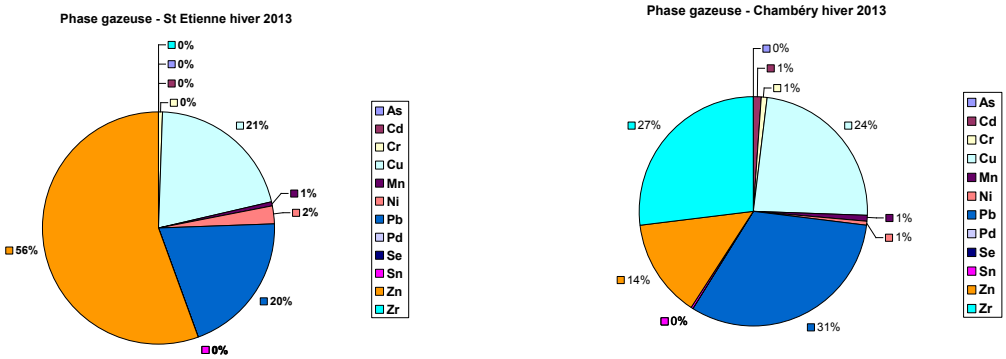


FIGURE 39 COMPOSITION MOYENNE EN METAUX DE LA PHASE GAZEUSE SUR SAINTT ETIENNE A GAUCHE ET CHAMBERY A DROITE.

En ce qui concerne la phase particulaire (Figure 40), elle est riche en Cu, Zn et Mn sur St Etienne et essentiellement composée de Zn sur Chambéry, avec minoritairement la présence de Cu et de Mn.

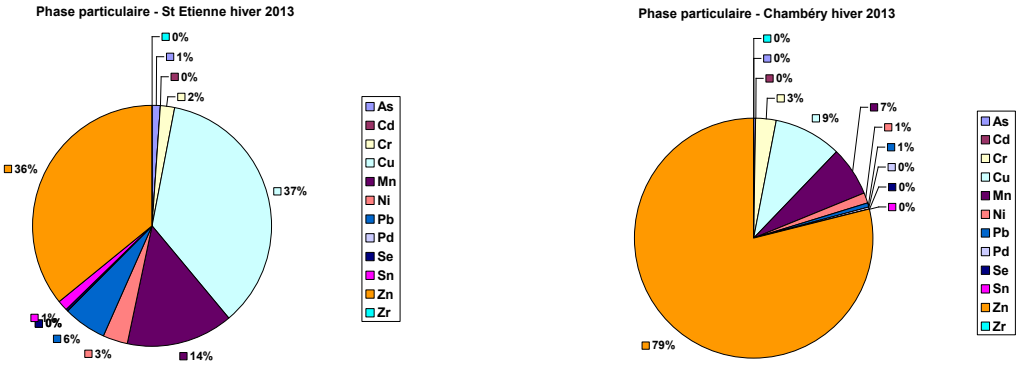


FIGURE 40 COMPOSITION MOYENNE EN METAUX DE LA PHASE PARTICULAIRE SUR SAINT ETIENNE A GAUCHE ET CHAMBERY A DROITE.

Les compositions en métaux émis en phase gazeuse et particulaire par les sols sont donc bien spécifiques de chaque site de l'étude.

Le bilan complet des flux surfaciques concernant les 12 métaux, incluant les émissions gazeuses, particulaire et les retombées totales apparait sur la Figure 41. Il démontre que les apports atmosphériques par l'intermédiaire des retombées totales (pluies et particules) sont toujours majoritaires par rapport aux phénomènes d'émission à partir des sols, que ce soit sur Saint Etienne ou sur Chambéry. Il existe donc un enrichissement en métaux (pour les 12 cités précédemment) des sols par l'intermédiaire des retombées totales. Cet enrichissement est même plus important sur Chambéry que sur Saint Etienne en hiver.

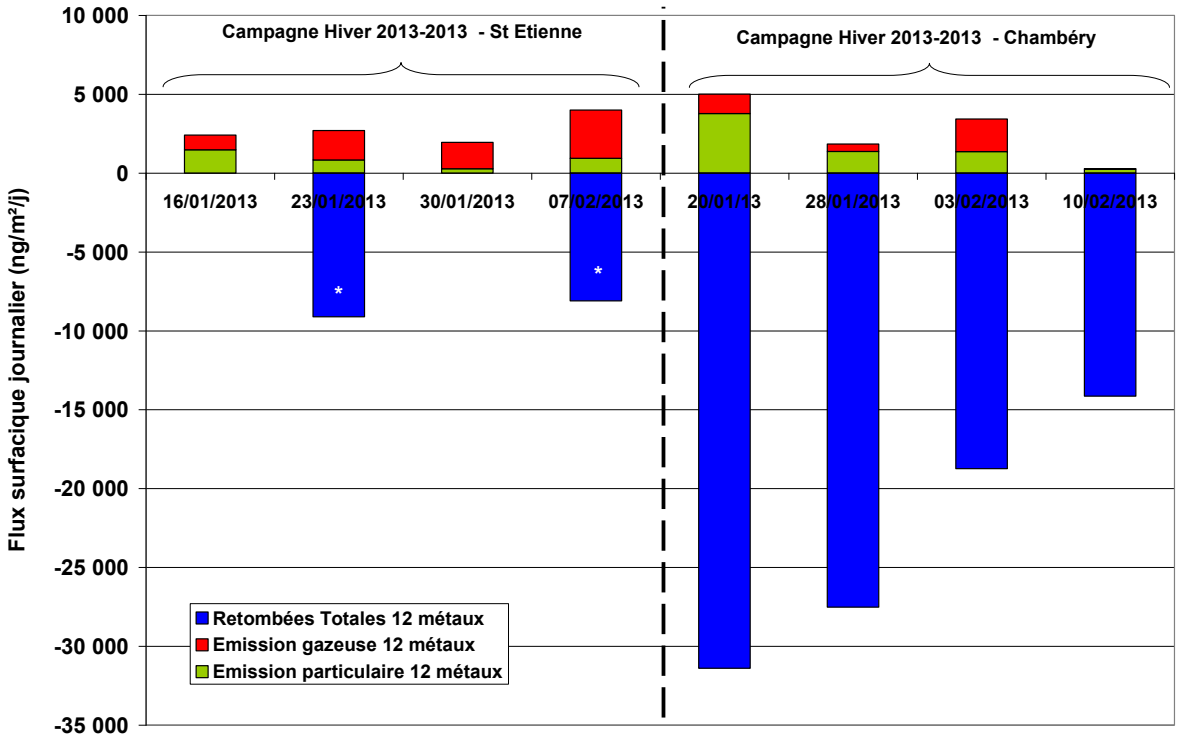


FIGURE 41 BILAN DES FLUX SURFACIQUES JOURNALIERS ENTREE/SORTIE DES SOLS DE SAINT ETIENNE ET DE CHAMBERY. EN POSITIF : EMISSION A PARTIR DU SOL, EN NEGATIF : ENRICHISSEMENT AU NIVEAU DU SOL. * SUR SAINT ETIENNE, LES RETOMBEES TOTALES ONT ETE COLLECTEES TOUS LES 15 JOURS, CONTRE TOUTES LES SEMAINES SUR CHAMBERY, SUITE A UNE DISPARITE DES PRECIPITATIONS AU NIVEAU DES DEUX SITES.

La composition des retombées totales (Figure 42) par rapport aux 12 métaux étudiés ici, montre des apports conséquents en Zn et Cu sur les deux sites en accord avec les fortes émissions retrouvées dans la phase gazeuse et particulaire du sol. Il apparait donc qu'une partie des métaux issus des retombées totales aux sols est revolatilisée à la fois en phase gazeuse et en phase particulaire.

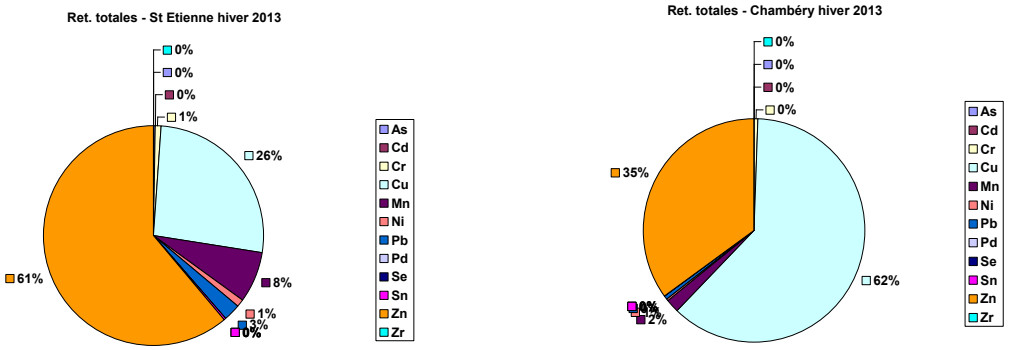


FIGURE 42 COMPOSITION MOYENNE EN METAUX DANS LES RETOMBEES ATMOSPHERIQUES SUR SAINT ETIENNE ET CHAMBERY.

4.2.2.3. Emissions liées aux alcalins, alcalinoterreux et autres ETM

En ce qui concerne les émissions à partir des sols, les autres éléments analysés, alcalins (Li, Na, K, Rb, Cs), alcalinoterreux (Mg, Ca, Sr, Ba) et autres métaux et lanthanides (Al, Ce, Co, Fe, La, Mo, Pt, Sb, Sc, Ti, Tl, V), sont majoritairement associés à la phase particulaire aussi bien sur le site de Saint Etienne que le site de référence de Chambéry (Figure 43). La prédominance des apports dus aux retombées sèches et humides est ici très marquée comparée au processus global de volatilisation.

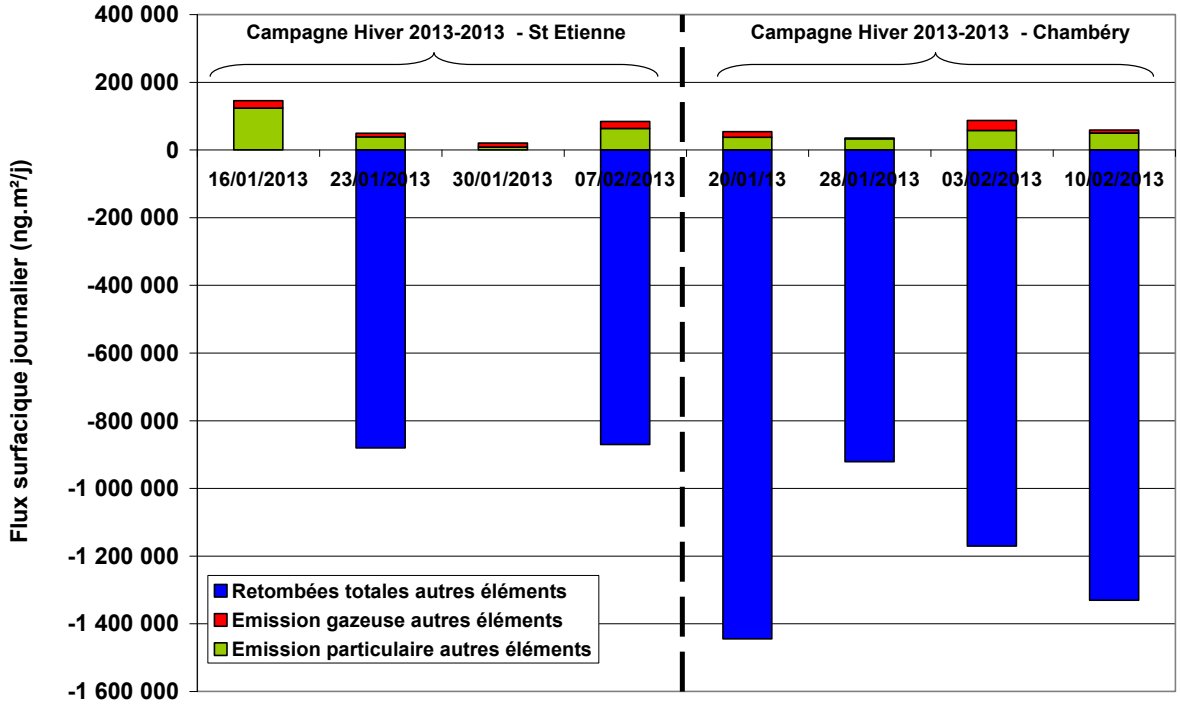


FIGURE 43 BILAN EN AUTRES ELEMENTS METALLIQUES ET LANTHANIDES (ALCALINS : LI, NA, K, RB, CS, ALCALINOTERREUX : MG, CA, SR, BA ET AUTRES METAUX ET LANTHANIDES : AL, CE, CO, FE, LA, MO, PT, SB, SC, TI, TL, V) EMIS EN PHASE GAZEUSE ET PARTICULAIRE A PARTIR DES SOLS DU SITE STEPHANOIS ET CHAMBERIEN, COMPAREE AUX RETOMBEES TOTALES (ENRICHISSEMENT : FLUX COMPTES NEGATIVEMENT).

Les niveaux très élevés en valeur absolue des flux surfaciques journaliers émis s'expliquent par la présence naturelle des alcalins et alcalinoterreux, présents dans les sols des deux sites d'étude d'une part, et encore plus fortement dans les eaux issues des retombées totales (Figure 44). Il a été constaté au niveau du dispositif de collecte des phases particulaire et gazeuse, que l'évaporation de l'eau à partir du sol est importante (imprégnation du filtre et augmentation du niveau d'eau des barboteurs). Elle accompagne donc le processus global de volatilisation de l'ensemble des éléments (alcalins, alcalinoterreux et ETM).

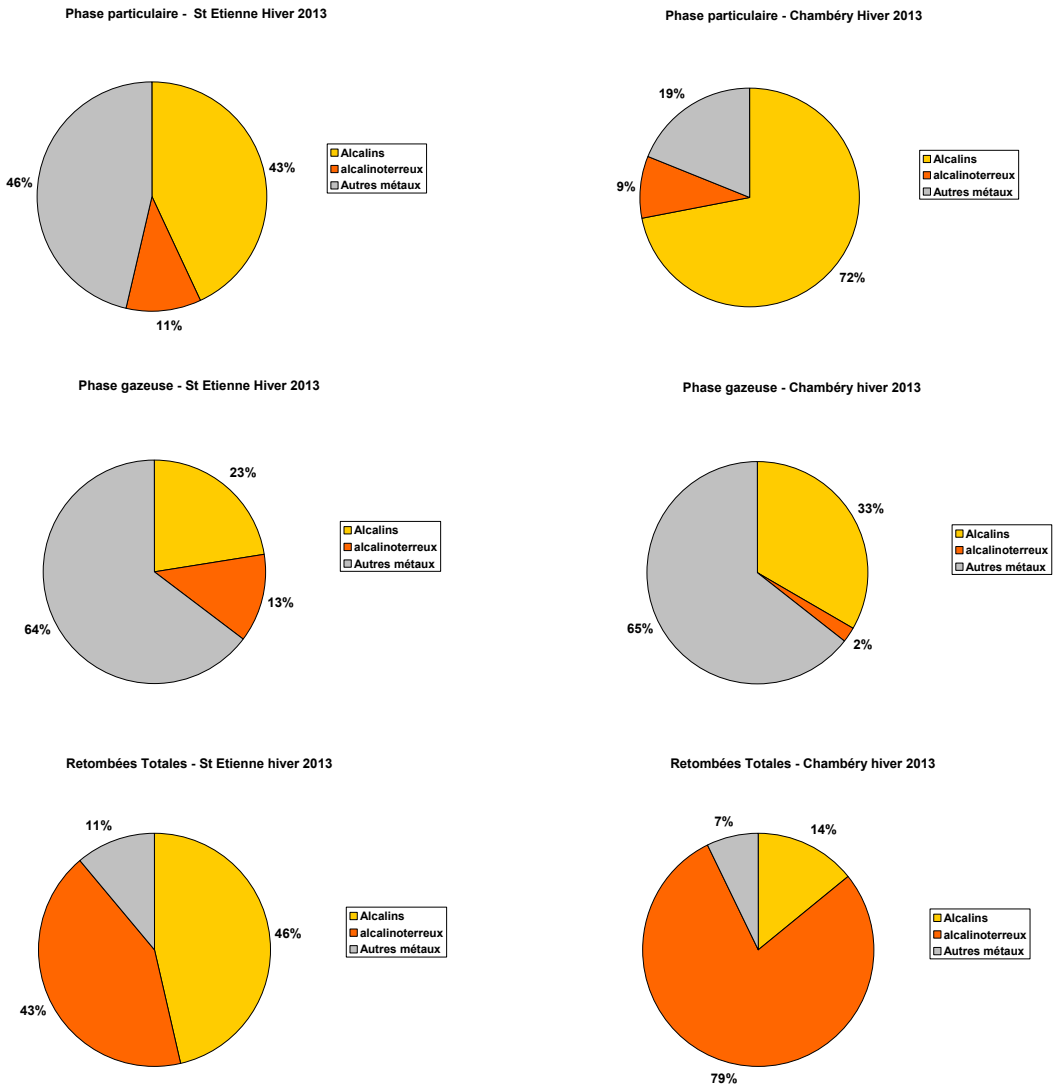


FIGURE 44 REPARTITIONS MOYENNES DES 3 FAMILLES D'ELEMENTS (ALCALINS, ALCALINOTERREUX ET AUTRES METAUX EXCLUANT LES 12 METAUX ETUDIES PRECEDEMMENT).DANS CHACUNE DES PHASES : GAZEUSE ET PARTICULAIRE EMISES PAR LES SOLS EN HIVER SUR SAINT ETIENNE ET CHAMBERY, ET DANS LES RETOMBEES TOTALES SUR SITE.

La Figure 44 montre que la répartition entre les 3 classes d'éléments alcalins, alcalinoterreux et autre métaux (n'incluant pas les 12 métaux étudiés séparément) est ici encore spécifique à chaque site et à chaque phase émise à partir des sols. Les ETM, autres que les 12 métaux étudiés précédemment, constituent à 65% pour les deux sites, la majorité de la phase gazeuse. Ce pourcentage est aussi non négligeable en phase particulaire sur Saint Etienne (46%), contre seulement 19% sur Chambéry. Dans les retombées totales, si les compositions moyennes en ETM paraissent faibles en pourcentage, en valeur absolue, les flux surfaciques sont très importants : 96 µg/m²/j et 88 µg/m²/j sur Saint Etienne et Chambéry respectivement et toujours supérieurs à ceux émis par les sols.

Une étude sur l'identification d'une « signature chimique » des émissions issues du sol au niveau particulaire et gazeux a été menée sur les 3 familles de composés répertoriées. Elle montre que sur le site de Saint Etienne, la répartition moyenne des éléments analysés entre les 3 familles dans le particulaire émis du sol (70% en moyenne des émissions du sol en hiver) est bien spécifique. Le pourcentage d'alcalins (éléments très

hydrosolubles) retrouvés correspond à celui observé dans les retombées totales, soit 46%. Cette eau est donc bien associée aux particules et émises par le sol, soit de manière concomitante, soit séquencée par des cycles successifs d'émission de particules suivie de la volatilisation d'eau. Le % d'alcalinoterreux (11%) associé à la phase particulaire approche celui enregistré dans le sol (14%), ce qui apparaît naturel puisque les particules recueillies sont issues de l'érosion du sol originel.
La répartition entre les 3 familles retrouvées dans la phase gazeuse émise à partir du sol de Saint Etienne montre une assez bonne correspondance avec celle du sol correspondant. Cela semble signifier que des particules de sol de diamètre inférieur au seuil de coupure du filtre (diamètre<0,33 µm) sont entrainées jusqu'au barboteur où elles se retrouvent piégées avec les éléments gazeux émis. La présence d'alcalins et d'alcalinoterreux indique également que l'évaporation de l'eau associée à ces très fines particules joue aussi un rôle dans le processus.

Sur le site de Chambéry, les compositions chimiques observées à la fois en phase particulaire et en phase gazeuse émises par les sols sont bien différentes de celles du sol et des retombées totales. Le fort pourcentage moyen d'alcalins (72%) retrouvé au niveau particulaire indique une forte présence d'eau, qui domine celle des métaux (19%). Au niveau des gaz émis par le sol, le faible % moyen d'alcalinoterreux retrouvés (2%) indique une faible évaporation de l'eau provenant des retombées totales (car très riches en alcalinoterreux, 79%) ainsi qu'une faible présence de fines particules associées au sol (riches en alcalinoterreux à 44%). Le taux d'alcalins (33%) très hydrosolubles observé en phase gazeuse, montre qu'il se produit un phénomène d'évaporation de l'eau non pas des retombées totales mais de l'eau issue de la solution du sol. Cette dernière correspond à l'eau qui a séjournée dans les porosités du sol et qui se serait chargée en alcalins. Cette hypothèse doit cependant être confirmée par des prélèvements et analyses de la solution du sol.

En conclusion, l'étude des bilans de flux surfaciques journaliers montre que quelque soit le site d'étude, les dépôts atmosphériques restent majoritaires face aux émissions du sol. L'enrichissement des sols en ETM par les dépôts atmosphériques ne permet pas aujourd'hui une diminution des concentrations dans le sol dans le temps par un simple phénomène de volatilisation ou de remise en suspension. Les dépôts atmosphériques, la volatilisation et la remise en suspension contribuent à perpétuer le cycle des métaux entre le sol et l'atmosphère.
En considérant le sol comme une seule entité, celui ci constitue donc bien actuellement un puits pour les métaux, tout en étant une source secondaire en vue de leur réémission dans l'atmosphère sous forme particulaire et gazeuse.

5. Synthèse des émissions en Arsenic à partir des sols

5.1. En microcosme de laboratoire

Le bilan des flux d'Arsenic émis à partir du sol stéphanois en microcosme de laboratoire [Figure 45] montre une quasi égalité entre le flux surfacique journalier émis en phase gazeuse et en phase particulaire. Ce résultat a été obtenu dans des conditions d'assèchement régulier du sol, ce qui peut se rencontrer sur le terrain en période estivale.

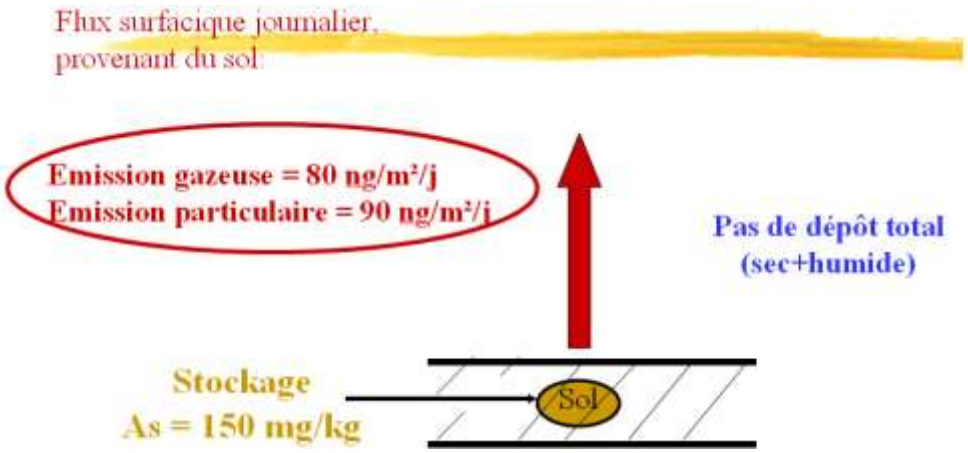


FIGURE 45 BILAN FLUX SURFACIQUE EN ARSENICA L'EMISSION A PARTIR DU SOL DU SITE STEPHANOIS .

5.2. Emissions d'Arsenic sur le site de Saint Etienne

Deux « photographies » caractérisant le fonctionnement du sol stéphanois sont données ci-dessous, lors du pic d'émission en As observé en été, mi-août 2012 (Figure 46) et en hiver (Figure 47).

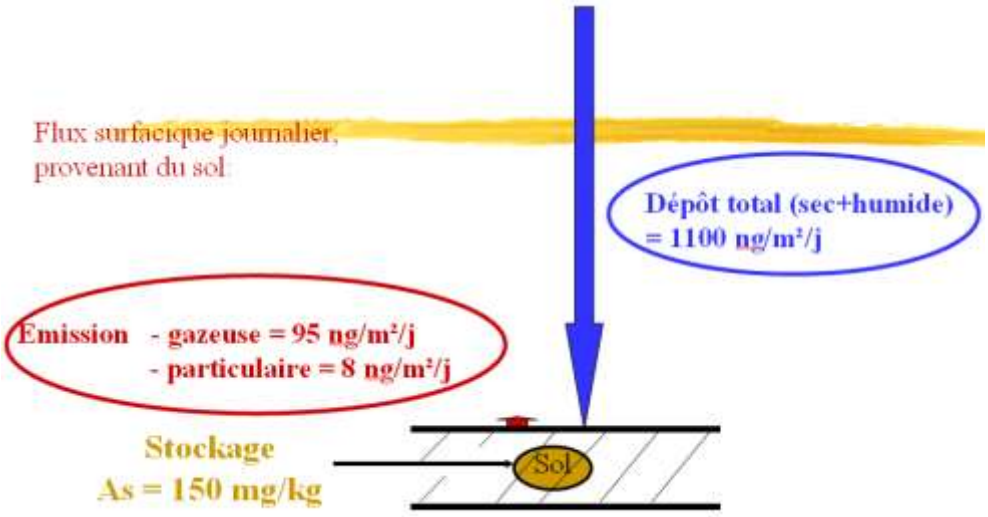


FIGURE 46 FLUX SURFACIQUE EN ARSENIC A L'EMISSION A PARTIR DU SOL DU SITE STEPHANOIS AU 17/08/2012.

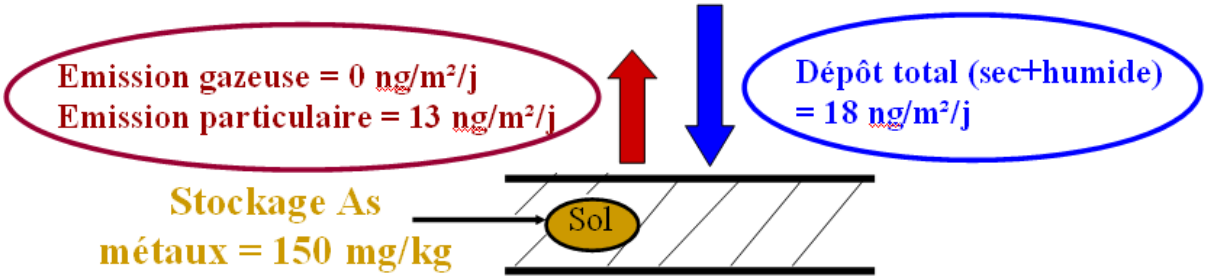


FIGURE 47 FLUX SURFACIQUE EN ARSENIC A L'EMISSION A PARTIR DU SOL DU SITE STEPHANOIS AU 07/02/2013.

Il est ainsi montré que pour le site de Saint Etienne:
- La part du dépôt atmosphérique sec et humide est majoritaire par rapport au processus d'émission du sol, en faveur d'un enrichissement continu des sols et cela quelque soit la saison.
- La part gazeuse à l'émission en été est équivalente à celle obtenue en microcosme de laboratoire, correspondant à un assèchements du sol (volatilisation de l'arsenic par l'évaporation de l'eau).
- Du fait de la volatilisation de l'arsenic par l'évaporation de l'eau, les émissions gazeuses prédominent en été sur les émissions particulaires tandis qu'en hiver seule l'émission particulaire est observée pour l'As (pas ou peu d'évaporation).

5.3. Emissions d'Arsenic sur le site de Chambéry

De la même manière, il est possible d'établir des bilans de flux typiques en été (Figure 48) et en hiver (Figure 49),

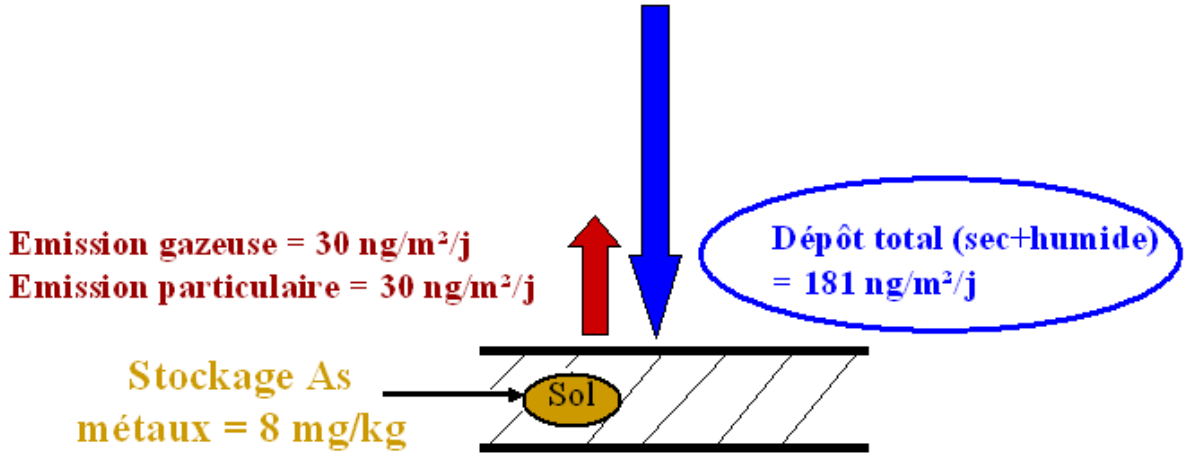


FIGURE 48 FLUX SURFACIQUE EN ARSENIC A L'EMISSION A PARTIR DU SOL DE CHAMBERY AU 20/07/12.

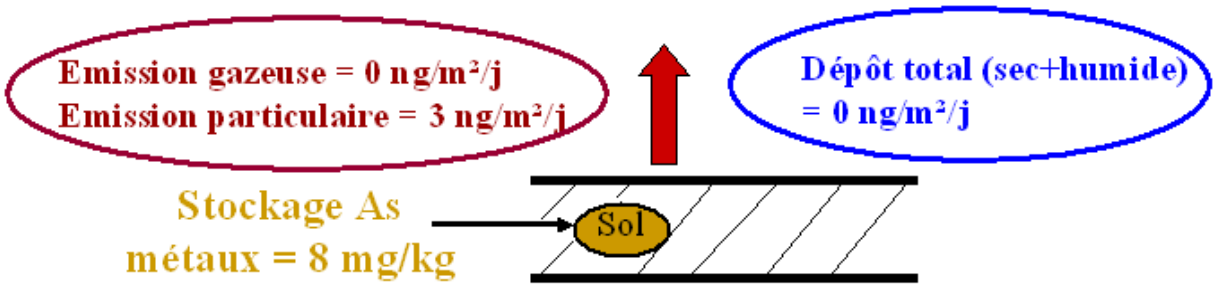


FIGURE 49 FLUX SURFACIQUE EN ARSENIC A L'EMISSION A PARTIR DU SOL DE CHAMBERY AU 10/02/2013.

Ces bilans montrent que :
- Le sol du site de référence situé à Chambéry a un mode de fonctionnement équivalent de celui de Saint Etienne, vis à vis des émissions d'Arsenic en phase gazeuse, qui n'existent qu'en été et non en hiver.
- Le stock initial en Arsenic dans les sols entre les deux sites d'étude n'influe pas de façon linéaire sur les valeurs cumulées de flux (gaz+particule), qui sont « seulement » 2 fois moins importantes à Chambéry qu'à Saint Etienne, alors que le stock en Arsenic est environ 20 fois plus grand sur Saint Etienne.
- La nature du sol et surtout la présence d'eau sont liées étroitement au phénomène de volatilisation, ce qui a pu être mis en évidence par l'étude des émissions d'alcalins et d'alcalinoterreux en phases gazeuse et particulaire.

6. Conclusions

Parmi les polluants atmosphériques, l'arsenic à Saint Etienne est particulièrement d'une attention toute particulière puisqu'un dépassement d'une valeur réglementaire concernant ce polluant a été enregistré en 2006 et 2007. Air Rhône Alpes a souhaité mener des investigations complémentaires afin d'établir l'origine de ces dépassements. En 2013, cette problématique de l'arsenic reste d'actualité car une augmentation significative des niveaux d'arsenic a été observée sans qu'il soit actuellement possible de préjuger d'un nouveau dépassement de la valeur réglementaire.
L'objectif final d'Air Rhône Alpes est une meilleure prise en compte de sources naturelles dont le transfert entre le sol et l'atmosphère afin qu'elles puissent être prises en compte dans les outils d'interprétation de la qualité de l'air dont fait partie le cadastre des émissions. Cette étude est une première étape qui aura été riche en enseignements :

6.1. Informations majeures

- Cette étude a montré que le sol joue effectivement un **rôle de source secondaire d'émission en Arsenic et plus généralement en ETM**. Ce rôle doit cependant **être mis en perspective par rapport aux retombées totales** sèches et humides, qui sont majoritaires sur les deux sites. **Le sol constitue donc aussi un puits** pour les métaux.

- Le **processus d'émission de l'Arsenic et des ETM est fortement associé au cycle de l'eau** entre le sols et l'atmosphère. Le mécanisme de transfert du sol vers l'atmosphère s'apparenterait à celui d'un entrainement à la vapeur d'eau.

- Les **émissions d'Arsenic** se font sous forme **gazeuse et particulaire en été, la phase gazeuse étant majoritaire** et, uniquement sous forme **particulaire en hiver**. Cette différence entre l'été et l'hiver est spécifique est l'arsenic. En effet, pour l'ensemble des **12 métaux** (As, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Pd, Se, Sn, Zn, Zr) une **partition gaz-particule** est observée en été comme en hiver.

- **L'enrichissement global en métaux** (As, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Pd, Se, Sn, Zn, Zr) du **sol de Chambéry** par l'intermédiaire des retombées totales, s'avère **plus important que sur Saint Etienne en hiver**.

6.2. Fonctionnement été-hiver des sols vis à vis de l'émission des métaux dans l'atmosphère

Cette étude aura montré qu'il existe, selon les saisons, plusieurs modes de fonctionnement du sol en tant que source secondaires:

- Sur le site de Saint Etienne **en été**, **les flux surfaciques journaliers des composés gazeux de l'arsenic sont en moyenne 4 fois plus importants que les flux particulaires de l'arsenic**. Les flux sont également en été 6 fois plus importants en phase gazeuse qu'en phase particulaire pour les 12 métaux sélectionnés (As, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Pd, Se, Sn, Zn, Zr).

- Sur le site de Saint Etienne, **seul un flux d'arsenic particulaire est observé en hiver**. Alors que pour les **12 métaux** étudiés, **les flux gazeux restent majoritaires** et ils sont en moyenne 2 fois plus important que les flux particulaires quelque soit la saison.

- Les **flux cumulés gaz et particules en arsenic** sont en moyenne de 34 ng/m²/j en été contre 12 ng/m²/j en hiver sur Saint Etienne, soit une **diminution par 3** pour la saison froide. Ce phénomène est encore accentué pour l'arsenic sur le site de Chambéry avec **une diminution des émissions globales d'un facteur 15 entre l'été et l'hiver**.

- Sur le site de Chambéry choisi comme référence, le fonctionnement en été est légèrement différent de celui de Saint Etienne. **En été**, l'émission cumulée des 12 métaux n'est en effet pas contrebalancée par les retombées atmosphériques, ce qui implique que **le sol a joué le rôle d'émetteur**. **En hiver**, c'est la phase particulaire qui domine pour l'ensemble des éléments métalliques.

- Pour l'ensemble des **12 métaux sur St Etienne**, la somme des flux gaz et particules en été est en moyenne de 5800 ng/m²/j contre 2750 ng/m²/j en hiver, soit une **division par 2 des flux**. Sur Chambéry les flux sont 3,5 fois plus faibles en hiver qu'en été (hors pic de pollution).

- Il est observé que les flux surfaciques en 12 métaux sont du même ordre de grandeur sur les deux sites étudiés alors que les niveaux de concentrations en métaux dans les sols sont plus beaucoup élevés sur le site contaminé de St Etienne. Les conditions de température étant similaires en été comme en hiver sur les deux sites, cela confirme l'existence d'un **autre paramètre influençant les émissions** qui est la présence **d'eau dans et en surface des sols**.

- **La volatilisation de l'eau est mise en évidence par l'étude des profils** en alcalins, alcalinoterreux en phase gazeuse et particulaire. Ces profils comparés à ceux issus des retombées totales et des sols montrent que :

    - Les alcalins et alcalinoterreux sont en proportion très fortement présents en phases gazeuse et particulaire émises à partir des sols sur St Etienne. En période estivale, **l'évaporation de la solution du sol et/ou de l'eau fraichement déposée au sol** (pluies récentes des retombées atmosphériques) sont privilégiées.
    - Sur Chambéry, les alcalins et alcalinoterreux sont aussi associés aux deux phases émises (gaz et particules) à partir du sol. Les particules émises possèdent un profil similaire à celui observé sur le sol, avec un apport en alcalins supplémentaire, qui proviendrait de la solution du sol (eau contenue dans les pores du sol).

6.3. Aspect réglementaire

- La directive Européenne n° 2004/107/CE du 15 déc. 2004, a instauré pour l'As, le Cd et le Ni des valeurs cibles hautes et basses suivantes qui doivent être respectées à partir du 1er janvier 2012 (Tableau 5).

	As	Cd	Ni	Pb
Valeur cible	**6 ng/m³**	5 ng/m³	20 ng/m³	500 ng/m³ (c)
Seuil d'évaluation maximal en % de la valeur cible (a)	60% 3,6 ng/m³	60% 3 ng/m³	70% 14 ng/m³	-
Seuil d'évaluation minimal en % de la valeur cible (b)	40% 2,4 ng/m³	40% 2 ng/m³	50% 10 ng/m³	-

TABLEAU 5 VALEUR CIBLE IMPOSEE PAR LA DIRECTIVE EUROPEENNE N° 2004/107/CE DU 15 DEC. 2004. (A) UNE COMBINAISON DE MESURES ET DE TECHNIQUES DE MODELISATION PEUT ETRE EMPLOYEE POUR EVALUER LA QUALITE DE L'AIR AMBIANT. (B) L'EMPLOI DE TECHNIQUES DE MODELISATION OU D'ESTIMATION OBJECTIVE EST SUFFISANTE POUR EVALUER LA QUALITE DE L'AIR AMBIANT. (C) DIRECTIVE DU 1999/30/CE DU 22 AVRIL 1999.

Les dépassements des valeurs réglementaires sont estimés à partir de comparaisons avec des moyennes annuelles. Toutefois, il est intéressant de vérifier, dans un premier temps, si sur certains prélèvements ponctuels, le seuil défini en moyenne annuelle peut être dépassé sur les courtes périodes de prélèvements (une semaine).
Les émissions d'Arsenic à partir du sol pollué stéphanois calculées en flux surfaciques journaliers en ng/m²/j ont donc été reconverties en concentrations (ng/m^3 d'air pompé). Cette transformation (passage d'un flux à une concentration) permet de voir si l'air issu du sol peut présenter des concentrations supérieures à 6 ng/m^3.
La **valeur de 6 ng/m^3 a ainsi été dépassée ponctuellement lors du pic d'émission d'Arsenic en phase gazeuse observé le 17 aout 2012 sur St Etienne avec 11,1 ng/m^3 enregistré** (Tableau 6).

Date	Teneurs en As gazeux (ng/m^3 pompé)	Teneurs en As particulaire (ng/m^3 pompé)
	St Etienne	
13 juillet 2012	1,4	0,5
20 juillet 2012	2,7	0,7
3 août 2013	2,6	0,8
17 août 2012	**11,1**	1,0
31 août 2012	1,7	0,6
14 septembre 2012	1,4	0,4
	Chambéry	
20 juillet 2012	0,3	**3,6**
5 septembre 2012	0,1	0,7
21 septembre 2012	0,9	1,7

TABLEAU 6 EVOLUTION DES CONCENTRATIONS EN ARSENIC RECUEILLIES EN PHASE GAZEUSE ET PARTICULAIRE SUR LE SITE DE SAINT-ETIENNE EN PERIODE ESTIVALE 2012, FAVORABLE A LA VOLATILISATION.

Ces résultats peuvent être comparés aux niveaux observés en air ambiant pour le site de Saint Etienne en été (Figure 50). En circulant à l'interface de l'atmosphère et du sol, l'air s'enrichit en arsenic. Cet enrichissement s'observe principalement sur la phase **gazeuse** et dans une moindre mesure sur la phase **particulaire**.

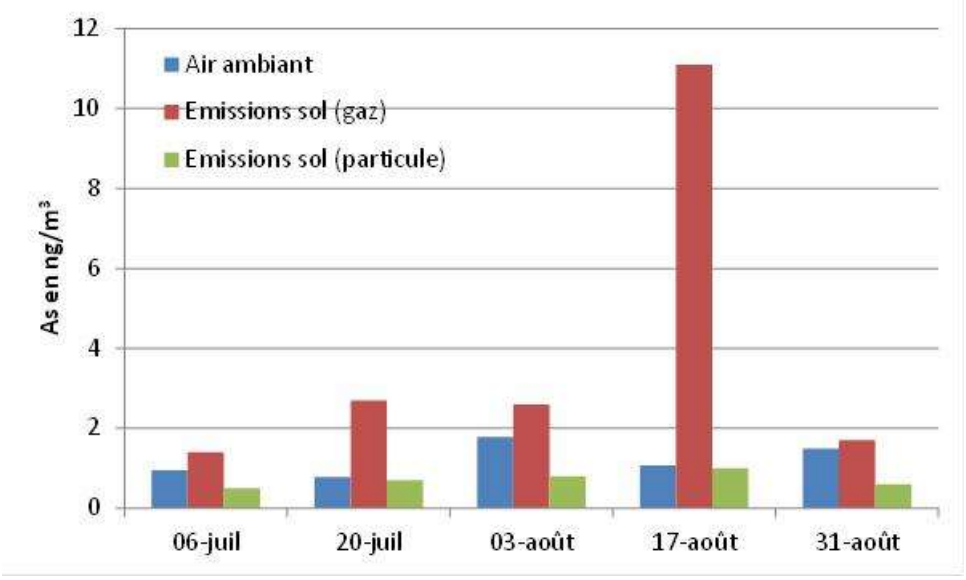


FIGURE 50 CONCENTRATIONS EN ARSENIC MESUREES EN ETE SUR LE SITE DE SAINT ETIENNE

6.4. Enseignement technique

- D'un point de vue technique, cette étude a montré qu'il était possible d'évaluer les flux de métaux émis dans l'atmosphère à partir des sols, à la fois en phase gazeuse et en phase particulaire à l'aide du dispositif élaboré par le LCME.

- Le dispositif expérimental montre cependant ses limites en été lorsque la volatilisation de l'eau est très importante. Des améliorations techniques devraient en découler afin de pouvoir évaluer spécifiquement les émissions du sol dans la phase aqueuse.

6.5. Perspectives

- Afin de confirmer que le processus d'émission de l'Arsenic et des ETM est lié au cycle de l'eau, une étude spécifique en microcosme de laboratoire sur l'influence des cycles humidification/déshydratation permettrait de bien mettre en évidence ce phénomène.

- Une étude serait également à mener en période de printemps et d'automne qui sont deux saisons fortement marquées par de fortes variations dans le cycle de l'eau au niveau du sol.

- Si la surveillance de la qualité de l'air basée uniquement sur la phase particulaire montre ses limites en été de part la forte émission de métaux en phase gazeuse, elle demeure judicieuse en hiver où les émissions particulaires sont majoritaires.

*En **conclusion**, l'étude des bilans de flux surfaciques journaliers montre que quelque soit le site d'étude, les retombées atmosphériques restent majoritaires face aux émissions du sol. L'enrichissement des sols en ETM par les retombées totales interdit aujourd'hui toute diminution des concentrations dans le sol dans le temps par un simple phénomène de volatilisation ou remise en suspension. Les sols constituent donc bien actuellement un **puits** pour ces éléments.*

*Toutefois, même si le sol est un puits pour ces éléments, il n'en demeure le sol pas moins une **source secondaire de réémission** d'ETM vers l'atmosphère sous forme particulaire et gazeuse. Ce phénomène pourrait s'accentuer dans certaines zones où la composition géochimique des sols ou une pollution historique pourraient à l'origine de niveaux élevés d'ETM dans les sols. La concentration dans les sols pourrait expliquer le fait que les niveaux de fond en arsenic mesurés à Saint Etienne soient légèrement supérieurs à ceux observés ailleurs dans la région.*

Concernant les dépassements des valeurs réglementaires observés en 2006 et 2007 en air ambiant à Saint Etienne, le lien avec la présence d'arsenic dans les sols reste encore difficile à prouver. Cette étude a montré que la dynamique des transferts d'arsenic entre les différents compartiments est complexe. Cette dynamique ne s'explique pas uniquement par la concentration initiale d'arsenic dans les sols, mais doit prendre en compte des paramètres comme le cycle de l'eau ou d'autres qui n'ont pas pu être investigués (texture et pHs des sols, etc.) Les cycles de volatilisation/déposition de l'eau associée aux éléments métalliques contribuent à perpétuer une présence constante de

ces éléments dans l'atmosphère mais ne permettent pas, dans l'état actuel des connaissances, d'expliquer les niveaux observés en 2006 et 2007.
Des travaux complémentaires pourraient être menés avec l'étude de paramètres complémentaires caractérisant les sols et une spéciation de l'arsenic dans les différents compartiments.

Table des illustrations

FIGURE 1 MODELE SIMPLE DU CYCLE DES SUBSTANCES DANS L'ENVIRONNEMENT – LES RECTANGLES CORRESPONDENT A DES RESERVOIRS ET LES CERCLES CORRESPONDENT A DES TRANSFERTS ENTRE LES DIFFERENTS RESERVOIRS (A : ATMOSPHERE, S : SOL, O : OCEAN, F : FLEUVE) 6
FIGURE 2 FONCTIONNEMENT DU SOL EN FONCTION DES APPORTS PAR RETOMBEES ET DES PERTE PAR VOLATILISATION ET REMISE EN SUSPENSION 7
FIGURE 3 TABLEAU PERIODIQUE DES ELEMENTS – LES SERIES CHIMIQUES APPARAISSENT AVEC DES COULEURS DIFFERENTES 8
FIGURE 4 EMISSIONS REGIONALES DE QUINZE METAUX LOURDS ENTRE 2000 ET 2010 10
FIGURE 5 EMISSIONS REGIONALES PAR SECTEUR D'ACTIVITE EN 2000 ET 2010 10
FIGURE 6 SPECIATION DE L'ARSENIC RENCONTRE DANS LES SOLS ET L'ATMOSPHERE 13
FIGURE 7 EMISSIONS D'ARSENIC (EN KG) EN RHONE ALPES ENTRE 2000 ET 2010 PAR SECTEUR D'ACTIVITE ... 13
FIGURE 8 EMISSIONS EN ARSENIC (EN KG) DU SECTEUR DE L'INDUSTRIE MANUFACTURIERE EN RHONE ALPES ENTRE 2000 ET 2010 14
FIGURE 9 EMISSIONS D'ARSENIC (EN KG) DANS L'AGGLOMERATION DE SAINT ETIENNE ENTRE 2000 ET 2010.. 14
FIGURE 10 CONCENTRATIONS HEBDOMADAIRES EN ARSENIC EN NG.M^{-3} MESURES EN AIR AMBIANT A SAINT ETIENNE, GRENOBLE ET LYON EN 2007 15
FIGURE 11 CONCENTRATIONS MOYENNES ANNUELLES ET MAXIMALES MESUREES ENTRE 2007 ET 2012 SUR LES SITES URBAINS DE REFERENCE DE LYON ET DE SAINT ETIENNE 16
FIGURE 12 CONCENTRATIONS EN ARSENIC ET EN POUSSIERES INFERIEURES A 10 MICRONS (PART NON VOLATILE) SUR LE SITE DE SAINT ETIENNE SUD EN 2007 17
FIGURE 13 CONCENTRATIONS EN ARSENIC ET EN POUSSIERES INFERIEURES A 10 MICRONS (PART NON VOLATILE) SUR LE SITE DE SAINT ETIENNE SUD EN 2008 18
FIGURE 14 CONCENTRATIONS MOYENNES SUR UNE SEMAINE EN ARSENIC EN AIR AMBIANT SUR LE SITE D'ETUDE DES TRANSFERTS ET SUR LES STATIONS DE REFERENCE DE SAINT ETIENNE SUD ET LYON ENTRE JANVIER 2012 ET AVRIL 2013 19
FIGURE 15 EVOLUTION DES CONCENTRATIONS MOYENNES ANNUELLES DE METAUX LOURDS A SAINT ETIENNE ET LYON ENTRE 2007 ET 2012 19
FIGURE 16 PHOTOS DU MONTAGE EXPERIMENTAL DE MESURES DES EMISSIONS DU SOL EN MICROCOSME 22
FIGURE 17 BILAN DES FLUX D'ARSENIC A L'EMISSION A PARTIR DU SOL DE SAINT ETIENNE EN MICROCOSME 22
FIGURE 18 BILAN TYPE DES TRANSFERTS D'ETM ETUDIES A L'INTERFACE SOL-ATMOSPHERE LORS DES CAMPAGNES DE TERRAIN. 22
FIGURE 19 PRELEVEMENT DU SOL CONTAMINE DE SAINT ETIENNE, TAMISAGE A 2 MM, POUR LA DETERMINATION DES CONCENTRATIONS EN METAUX LOURDS ET POUR LES ETUDES EN LABORATOIRE. 23
FIGURE 20 JAUGES OWEN MISES EN PLACE SUR LE SITE DE SAINT ETIENNE. 23
FIGURE 21 PARTISOL DEPLOYE AU COTE DU PRELEVEMENT DES EMISSIONS ISSUES DU SOL SOUS TENTE (ETE), SUR SITE DE ST ETIENNE. L'ENCEINTE DE MESURE DES TRANSFERTS (PLEXIGLAS TRANSPARENT SOUS LA TENTE BLEUE) EST MISE EN SERIE AVEC LA MALLE CONTENANT LE SYSTEME DE BARBOTAGE IDENTIQUE A CELUI DEVELOPPE AU LABORATOIRE. 24
FIGURE 22 PHOTO DU DISPOSITIF DE MESURE DES EMISSIONS DU SOL EN PERIODE HIVERNALE. ECHANTILLONNAGE DE L'ATMOSPHERE SOUS L'ENCEINTE, PASSAGE SUR FILTRE PUIS DANS DES BARBOTEURS AVANT DE RESSORTIR VIA UN COMPTEUR VOLUMETRIQUE. 24

FIGURE 23 LOCALISATION DU SITE CONTAMINE DANS L'AGGLOMERATION DE SAINT ETIENNE ET PHOTO AERIENNE (HTTP://WWW.VIAMICHELIN.FR). RECENSEMENT DES SITES ET SOLS POLLUES SUR ST-ETIENNE (SOURCE INFOTERRE/BASIAS). 25
FIGURE 24 PHOTOS DU SITE DE MESURES DE SAINT ETIENNE. 26
FIGURE 25 CONCENTRATIONS EN ARSENIC DANS LES SOLS 26
FIGURE 26 CONCENTRATIONS EN PRINCIPAUX METAUX LOURDS DANS LES SOLS DES SITES D'ETUDE DE SAINT ETIENNE ET CHAMBERY, PRIS COMME REFERENCE. 27
FIGURE 27 REPARTITION RELATIVE (%) EN ETM (AS, CD, CE, CO, CR, CU, FE, LA, MN, MO, NI, PB, PD, PT, SB, SC, SE, SN, TI, TL, V, ZN, ZR, HG), ALCALINS (LI, NA, K, RB, CS) ET ALCALINOTERREUX (MG, CA, SR, BA) DANS LES SOLS DE SAINT ETIENNE ET CHAMBERY (SOMME DES 3 CLASSES D'ELEMENTS ANALYSES : 60,4 MG/G SUR CHY ET 126,9 MG/G). 28
FIGURE 28 PROPRIETES PHYSICOCHIMIQUES DES SOLS DE SAINT ETIENNE ET CHAMBERY 28
FIGURE 29 SPECIATION DE L'ARSENIC DANS LES SOLS DE SAINT ETIENNE ET CHAMBERY 29
FIGURE 30 EMISSION D'AS GAZEUX ET PARTICULAIRE SUR LE SITE DE SAINT ETIENNE ET DE CHAMBERY DURANT LA PERIODE ESTIVALE 2012. NM : NON MESURE. 30
FIGURE 31 BILAN DES EMISSIONS GAZEUSE ET PARTICULAIRE EN AS, AVEC LES RETOMBEES TOTALES SUR SITES DE SAINT ETIENNE ET DE CHAMBERY DURANT LA PERIODE ESTIVALE 2012. NM : NON MESURE. 31
FIGURE 32 EMISSION DES 12 METAUX EN PHASE GAZEUSE ET PARTICULAIRE SUR LE SITE DE SAINT ETIENNE ET DE CHAMBERY DURANT LA PERIODE ESTIVALE 2012. NM : NON MESURE. 32
FIGURE 33 BILAN DES FLUX DES EMISSIONS GAZEUSE ET PARTICULAIRE EN 12 METAUX, AVEC LES RETOMBEES TOTALES SUR SITES DE SAINT ETIENNE ET DE CHAMBERY DURANT LA PERIODE ESTIVALE 2012. NM : NON MESURE. 33
FIGURE 34 REPARTITION ENTRE PHASE PARTICULAIRE ET PHASE GAZEUSE DES AUTRES ELEMENTS ANALYSES, ALCALINS (LI, NA, K, RB, CS), ALCALINOTERREUX (MG, CA, SR, BA) ET AUTRES METAUX ET LANTHANIDES (AL, CE, CO, FE, LA, MO, PT, SB, SC, TI, TL, V), CAMPAGNE ESTIVALE 2012, SUR LES DEUX SITES D'ETUDE. NM : NON MESURE. 34
FIGURE 35 REPARTITION ENTRE PHASE PARTICULAIRE, PHASE GAZEUSE ET RETOMBEES TOTALES, DES AUTRES ELEMENTS ANALYSES, ALCALINS (LI, NA, K, RB, CS), ALCALINOTERREUX (MG, CA, BA) ET AUTRES METAUX ET LANTHANIDES (AL, CE, CO, FE, LA, MO, PT, SB, SC, TI, TL, V), CAMPAGNE ESTIVALE 2012, SUR LES DEUX SITES D'ETUDE. 35
FIGURE 36 REPARTITIONS MOYENNES ENTRE LES DIFFERENTES FAMILLES D'ELEMENTS CHIMIQUES DANS LA PHASE PARTICULAIRES, LA PHASE GAZEUSE EMISES PAR LE SOL DU SITE DE SAINT ETIENNE ET DE CHAMBERY EN ETE 2012, ET POUR LES RETOMBEES TOTALES. 35
FIGURE 37 COMPARAISON DES EMISSIONS HIVERNALE D'AS PARTICULAIRE ISSUES DES SOLS STEPHANOIS ET CHAMBERIEN. 37
FIGURE 38 PARTITION PHASE PARTICULAIRE/PHASE GAZEUSE DES 12 METAUX LOURDS EMIS A PARTIR DE SOLS DE SAINT ETIENNE ET DE CHAMBERY EN CAMPAGNE HIVERNALE. 38
FIGURE 39 COMPOSITION MOYENNE EN METAUX DE LA PHASE GAZEUSE SUR SAINTT ETIENNE A GAUCHE ET CHAMBERY A DROITE. 39
FIGURE 40 COMPOSITION MOYENNE EN METAUX DE LA PHASE PARTICULAIRE SUR SAINT ETIENNE A GAUCHE ET CHAMBERY A DROITE. 39
FIGURE 41 BILAN DES FLUX SURFACIQUES JOURNALIERS ENTREE/SORTIE DES SOLS DE SAINT ETIENNE ET DE CHAMBERY. EN POSITIF : EMISSION A PARTIR DU SOL, EN NEGATIF : ENRICHISSEMENT AU NIVEAU DU SOL. * SUR SAINT ETIENNE, LES RETOMBEES TOTALES ONT ETE COLLECTEES TOUS LES 15 JOURS, CONTRE TOUTES LES SEMAINES SUR CHAMBERY, SUITE A UNE DISPARITE DES PRECIPITATIONS AU NIVEAU DES DEUX SITES. 40
FIGURE 42 COMPOSITION MOYENNE EN METAUX DANS LES RETOMBEES ATMOSPHERIQUES SUR SAINT ETIENNE ET CHAMBERY. 40

FIGURE 43 BILAN EN AUTRES ELEMENTS METALLIQUES ET LANTHANIDES (ALCALINS : LI, NA, K, RB, CS, ALCALINOTERREUX : MG, CA, SR, BA ET AUTRES METAUX ET LANTHANIDES : AL, CE, CO, FE, LA, MO, PT, SB, SC, TI, TL, V) EMIS EN PHASE GAZEUSE ET PARTICULAIRE A PARTIR DES SOLS DU SITE STEPHANOIS ET CHAMBERIEN, COMPAREE AUX RETOMBEES TOTALES (ENRICHISSEMENT : FLUX COMPTES NEGATIVEMENT).41
FIGURE 44 REPARTITIONS MOYENNES DES 3 FAMILLES D'ELEMENTS (ALCALINS, ALCALINOTERREUX ET AUTRES METAUX EXCLUANT LES 12 METAUX ETUDIES PRECEDEMMENT).DANS CHACUNE DES PHASES : GAZEUSE ET PARTICULAIRE EMISES PAR LES SOLS EN HIVER SUR SAINT ETIENNE ET CHAMBERY, ET DANS LES RETOMBEES TOTALES SUR SITE. 42
FIGURE 45 BILAN FLUX SURFACIQUE EN ARSENICA L'EMISSION A PARTIR DU SOL DU SITE STEPHANOIS 44
FIGURE 46 FLUX SURFACIQUE EN ARSENIC A L'EMISSION A PARTIR DU SOL DU SITE STEPHANOIS AU 17/08/2012. 44
FIGURE 47 FLUX SURFACIQUE EN ARSENIC A L'EMISSION A PARTIR DU SOL DU SITE STEPHANOIS AU 07/02/2013. 45
FIGURE 48 FLUX SURFACIQUE EN ARSENIC A L'EMISSION A PARTIR DU SOL DE CHAMBERY AU 20/07/12..... 45
FIGURE 49 FLUX SURFACIQUE EN ARSENIC A L'EMISSION A PARTIR DU SOL DE CHAMBERY AU 10/02/2013.... 46
FIGURE 50 CONCENTRATIONS EN ARSENIC MESUREES EN ETE SUR LE SITE DE SAINT ETIENNE..... 50

Bibliographie

ADEME & BRGM. (2004). *Synthèse des travaux de R&D en France (1994-2004) sur la thématique arsenic - Rapport final.*

Alloway. (1995). Heavy Metals in Soils.Chemical Principles of Environmental Pollution. 105-121.

INERIS. (2010). *Arsenic et ses dérivés inorganiques - .*

Molénat, N., Holeman, N., & Pinel, R. (2000). L'arsenic, polluant de l'environnement :. *L'actualité chimique*, 6, 12-23.

Remerciements

Air Rhône Alpes remercie l'EPORA qui a permis la réalisation de ces mesures sur le site de Saint-Etienne.